PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 16 — 15. August 1934. Redaktionsschluß für Nr. 18 am 1. September 1934. — 35. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

H. Scheffers und J. Stark, Einfluß des elektrischen Feldes auf Alkaliatome im Atomstrahlversuch. S. 625.

W. Heuse und J. Otto, Über einige thermische Daten und das Atomgewicht von Xenon. S. 628.

M. Marketu, Über eine einfache Methode zur Messung von Kapazitäten mit großer Genauigkeit. S. 629.

J. Schiele, Barretteranordnung für mittlere und niedrige Frequenz. S. 632.

Vorträge von der 18. Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 24. und 25. Juni 1934 zu Jena.

H. Pose, Reichweiten- und Resonanzgruppen von Protonen bei Kernumwandlungen durch α-Teilchenstoß. S. 633.

H. Stegmann, Reichweiten der Kernprotonen bei der Umwandlung des Stickstoffs durch Polonium α-Strahlen. S. 636.

H. Teichmann, Zur Wirkungsweise von Zählrohr und gasgefüllter Photozelle. S. 637.

A. Szalay, Kompressibilität verdünnter Elektrolytlösungen. S. 639.

A. Smekal, Adsorptiver Einbau und Mischkristallbildung. S. 643.

H. G. Müller, Zur Natur der Rekristallisationsvorgänge. S. 646.

K. Wirtz, Zum kurzwelligen Ultrarot der Silikate. S. 649.

M. Wien, Messung sehr großer Flüssigkeitswiderstände. S. 652.

P. Wenk, Weiterentwicklung der Hochfrequenzwiderstände. S. 653.

O. Pfetscher und K. Müller, Über die Konstruktion neuer Röhren zur Erzeugung sehr kurzer elektrischer Wellen in der Bremsfeldschaltung. S. 654.

H. Straubel, Der Temperaturkoeffizient von Quarzoszillatoren. S. 657.

H. Martin, Relaisuntersuchungen. S. 658.

H. Senftleben, Zur Frage der Deutung des Einflusses elektrischer Felder auf den Wärmestrom in Gasen. S. 661.

H. Funk und H. Steps, Mikrophotographie im Eigenlicht und Auflösungsvermögen von Röntgen-Leuchtschirmen. S. 663.

Besprechungen. S. 664.

Nachrichten. S. 664.

ABHANDLUNGEN.

Einfluß des elektrischen Feldes auf Alkaliatome im Atomstrahlversuch.

Von H. Scheffers und J. Stark.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Den Einfluß des elektrischen Feldes auf Atome kann man bekanntlich mit der spektroskopischen Methode (Starkeffekt) untersuchen; bei ihr werden jedoch stets zwei stationäre Atomzustände beeinflußt, weil die Atome angeregt sind. Es ist erwünscht, die Wirkung des Feldes auf den energetisch tiefsten Zustand allein experimentell festzustellen. Als eine geeignete Methode hierfür haben wir die ablenkende Wirkung eines inhomogenen elektrischen Feldes auf Atomstrahlen – zunächst bei den Alkalien – benutzt.

Zu dieser Untersuchung konnte dieselbe Apparatur verwendet werden, die schon früher von einem von uns[1]) zur Messung von Dipolmomenten gebraucht wurde. Der durch Ofen- und Abbildespalt bestimmte Atomstrahl lief parallel zur Achse eines Zylinderkondensators und traf dann auf einen glühenden Wolframfaden (Dicke 2/100 mm), der senkrecht zum Strahl verschoben werden konnte; die Ionisation der Alkaliatome am Faden gestattet eine genaue Intensitätsmessung. Bezüglich aller Einzelheiten muß auf die erwähnte Arbeit verwiesen werden. Bemerkt sei nur noch, daß diesmal der Abstand r des Strahls von der Kondensatorachse zwecks Erhöhung der Feldwirkung geringer war ($r = 0{,}87$ mm).

Untersucht wurden Kalium, Lithium, Cäsium; während bei den beiden ersten Substanzen die Erzeugung der Atomstrahlen ohne Schwierigkeiten gelang, hatte das Cäsium die Eigenschaft, den Ofenspalt zu verstopfen. Nur wenn man bei Temperaturen T etwas oberhalb der normalen Siedetemperatur verdampfte, genügte der Überdruck im Ofen zur Öffnung des Spaltes und zur Gewinnung von Strahlen großer und konstanter Intensität, die aber größere „Schwänze" als die von Kalium und Lithium hatten.

Nach Aufnahme der Kurven „ohne Feld" wurde durch Anlegen einer Spannung von etwa 10^4 Volt an den Kondensator eine Feldstärke $\mathfrak{E}$ von etwa $7 \cdot 10^4$ Volt/cm und ein Gradient $\frac{d\mathfrak{E}}{ds}$ von etwa $9 \cdot 10^5$ Volt/cm² hergestellt. Die nunmehr erhaltenen Kurven [Abszissen s Fadenverschiebungen in Trommelteilen[1]), Ordinaten

[1]) H. Scheffers, Physik. Zeitschr. **35**, 425 ff., 1934.

[1]) 1 Trommelteil = 0,00147$_5$ cm.

J Intensitäten] zeigten eine durchaus einseitige Ablenkung der Atome nach der Kondensatorachse hin, d. h. in Richtung s des Gradienten. Ferner wurden Kurven bei ungefähr halbem Wert von Feldstärke und Gradienten aufgenommen; sie wiesen denselben Effekt, nur in geringerem Maße auf. Umpolung der Spannung, d. h. Umkehr der Richtung der Feldstärke, änderte nichts. Was die Abhängigkeit von der Substanz betraf, war die Wirkung des Feldes am größten bei Cäsium, geringer bei Kalium und am geringsten bei Lithium (vgl. Abb. 1–4).

Die stets in Richtung s des Gradienten erfolgende Ablenkung zeigt, daß die Alkaliatome im Feld elektrische Momente m in Richtung der Feldstärke haben. Betrachten wir die Atome der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit α mit der thermischen Energie $E_\alpha = k \cdot T$ und bedenken wir, daß die ablenkende Kraft gegeben ist durch $m \cdot \frac{d\mathfrak{E}}{ds}$, so ergibt die Integration der Bewegungsgleichung analog wie im magnetischen Fall für die Ablenkung dieser Atome

$$s_\alpha = \frac{m}{4kT} \frac{d\mathfrak{E}}{ds} l_1^2 \left(1 + \frac{2 l_2}{l_1}\right)$$

(l_1 Weg im Felde = 6,89 cm, l_2 Weg von Feldende bis W-Faden = 4,28 cm). Der Ablenkungswert s_α kann aus den gemessenen Kurven nach den von Stern[1] und Meißner und Scheffers[2] entwickelten Methoden gewonnen werden, nur ist im Gegensatz zum magnetischen Fall hier die Einseitigkeit der Ablenkung zu berücksichtigen. $\mathfrak{E}$ und $\frac{d\mathfrak{E}}{ds}$ ergeben sich aus den gemessenen Spannungen mit Hilfe der Formeln für den Zylinderkondensator.

Die so erhaltenen m-Werte erwiesen sich jedoch nicht als konstant, sondern als abhängig von der Feldstärke $\mathfrak{E}$, wie die Versuche bei den zwei verschiedenen Feldstärken zeigten; bildete man aber $m : \mathfrak{E} = \alpha$[3]), so war α eine für jede Substanz innerhalb der Versuchsfehler konstante Größe. Wir haben es also mit induzierten Momenten $m = \alpha \cdot \mathfrak{E}$ zu tun; die „Polarisierbarkeit" α der Atome im Grundzustand nimmt, wie die Versuche ergaben, von Lithium über Kalium nach Cäsium stark zu. Die durch das Moment $m = \alpha \cdot \mathfrak{E}$ bedingte potentielle Zusatzenergie des Atoms im Felde $\mathfrak{E}$ ist $\Delta E = \frac{1}{2}\alpha\mathfrak{E}^2$, so daß hier ein „quadratischer Starkeffekt" des Grundzustands vorliegt; seine Größe läßt sich somit aus unseren Messungen bestimmen, er ist der

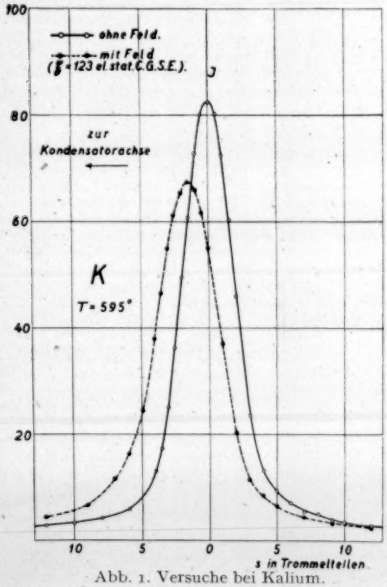


Abb. 1. Versuche bei Kalium.

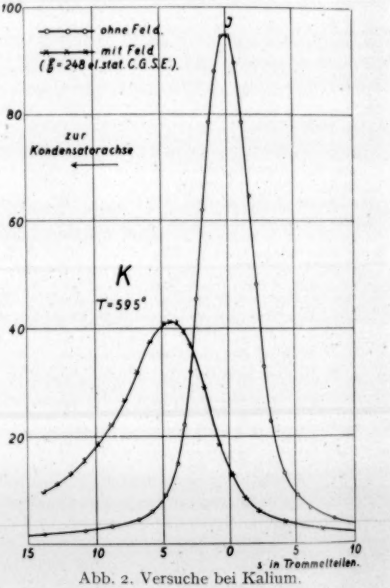


Abb. 2. Versuche bei Kalium.

[1] O. Stern, Zeitschr. f. Phys. **41**, 563, 1927.
[2] W. Meißner u. H. Scheffers, Physik. Zeitschr. **34**, 48, 1933.
[3] Nicht zu verwechseln mit dem obigen α.

spektroskopischen Methode, die mit angeregten Zuständen arbeitet, unzugänglich.

Die folgende Tabelle zeigt unsere Ergebnisse. Sowohl in der Tabelle wie in den Abbildungen beziehen sich die angegebenen Werte von $\mathfrak{E}$ und $\frac{d\mathfrak{E}}{ds}$ auf diejenigen Stellen in den Ablenkungskurven, die zur Berechnung von s_a verwandt wurden. Die Berücksichtigung der Fehlerquellen zeigte in Übereinstimmung mit den verschiedenen erhaltenen α-Werten, daß die Unsicherheit der gewonnenen Mittelwerte von α etwa 5 Proz. betragen dürfte.

Auf eine theoretische Diskussion unserer Resultate und ihres Zusammenhangs mit der einschlägigen theoretischen Literatur soll hier verzichtet werden, zumal da die Fortführung der Versuche an Wasserstoffatomen geplant ist.

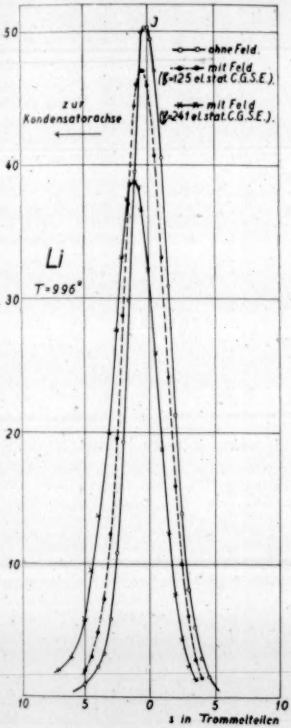


Abb. 3. Versuche bei Lithium.

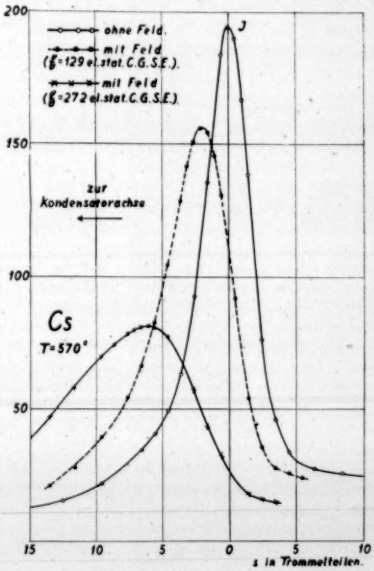


Abb. 4. Versuche bei Cäsium.

Substanz	Verdampfungstemperatur T	Feldstärke in el. stat. CGS.E. $\mathfrak{E}$	Gradient in el. stat. CGS.E/cm $\frac{d\mathfrak{E}}{ds}$	Ablenkung in cm s_a	Polarisierbarkeit in cm³ α	α mittel
Cs	570°	129,0	1536	0,0050	$4{,}32 \cdot 10^{-23}$	$4{,}2 \cdot 10^{-23}$
	570°	271,7	3483	0,0229	$4{,}14 \cdot 10^{-23}$	
K	595°	123,4	1452	0,0034	$3{,}39 \cdot 10^{-23}$	$3{,}4 \cdot 10^{-23}$
	595°	248,4	3067	0,0142	$3{,}33 \cdot 10^{-23}$	
Li	996°	124,6	1432	0,0007	$1{,}17 \cdot 10^{-23}$	$1{,}2 \cdot 10^{-23}$
	996°	241,3	2773	0,0027	$1{,}21 \cdot 10^{-23}$	

Zusammenfassung.

Versuche an Alkaliatomstrahlen in elektrischen Feldern zeigten, daß in den Atomen ein der Feldstärke proportionales Moment erzeugt wird. Die Proportionalitätskonstante α ergibt sich für *Cs*, *K*, *Li* zu $4{,}2 \cdot 10^{-23}$, $3{,}4 \cdot 10^{-23}$, $1{,}2 \cdot 10^{-23}$ mit einer Unsicherheit von etwa 5 Proz.

(Eingegangen 17. Juli 1934.)

Über einige thermische Daten und das Atomgewicht von Xenon.

Von W. Heuse und J. Otto.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Im Anschluß an Messungen einiger physikalischer Konstanten des Kryptons, über die wir kürzlich[1]) berichteten, wurde mit denselben Methoden Xenon untersucht, um auch bei diesem Gas zur Beseitigung noch bestehender Unsicherheiten beizutragen. Als Ausgangsmaterial stand uns das gleiche xenonreiche Gasgemisch zur Verfügung, aus dem früher[2]) 50 cm³ fast reines Xenon zur Bestimmung seiner Dampfdruckkurve isoliert worden war.

Reinigung des Gases.

Das Ausgangsgas wurde zunächst durch die schon beschriebene[2]) Art der fraktionierten Destillation weitgehend gereinigt. Der Reinigungsprozeß wurde darauf folgendermaßen fortgesetzt: Mit Hilfe eines Bades flüssiger Luft wurde das fast reine Xenon in einem etwa 2 cm³ fassenden Glaskölbchen kondensiert und von der übrigen Apparatur durch einen Hahn abgeschlossen. Die flüssige Luft wurde nun langsam so weit unter das Kölbchen gesenkt, daß der Dampfdruck des festen Xenons, der an einem Manometer abgelesen werden konnte, langsam über den Tripelpunkt (606 mm *Hg*) hinaus bis etwa 760 mm *Hg* stieg. Dann wurde ein Hahn geöffnet, der die Verbindung zu einem etwa 1 Liter fassenden evakuierten Glaskolben herstellte. Der Druck fiel auf wenige Millimeter *Hg* zurück, das Kondensat wurde wieder fest und der Verbindungshahn geschlossen. Während der Druck im Kondensationskölbchen wieder allmählich stieg, wurde inzwischen das in den Glaskolben hinübergeströmte Gas mit Hilfe eines zweiten Kondensationskölbchens in flüssiger Luft kondensiert. Sobald der Druck im ersten Kondensationskölbchen wieder etwa Atmosphärendruck erreicht hatte, wurde der Verbindungshahn zum zweiten Male wenige Sekunden geöffnet. Wurde dieser Prozeß mehrere Male wiederholt und das abgedampfte Gas aus dem Kondensat des ersten Kölbchens untersucht, wobei jedesmal der letzte Teil des Kondensats zurückgehalten wurde, so konnte festgestellt werden, daß der Dichtewert dieser Fraktion nach etwa 5maliger Wiederholung des Prozesses sein Maximum erreicht hatte, der Reinheitsgrad des Xenons sich demnach nicht mehr änderte.

1) Heuse u. Otto, Physik. Zeitschr. **35**, 57, 1934.
2) Heuse u. Otto, Zeitschr. f. techn. Phys. **6**, 277, 1932.

0°-Isotherme, Ausdehnungs- und Spannungskoeffizient.

Sowohl bei der Bestimmung der 0°-Isotherme, als auch bei der Messung der Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten wurden an verschiedenen Tagen mehrere Messungsreihen ausgeführt. Die bei verschiedenen Drucken durch Quecksilber einstellbaren Volumenwerte waren wie beim Krypton mit einer Genauigkeit von wenigen Hundertstel Promille reproduzierbar. Die in den folgenden Tabellen I und II enthaltenen Volumen- bzw. α- und β-Werte sind die so gewonnenen Mittel.

Tabelle I.
0°-Isotherme.

p m *Hg*	V cm³	$pv = \frac{(pV)_{beob.}}{(pV)_{p=1\,m\,Hg}}$	$(pv_{beob.} - pv_{ber.}) \cdot 10^5$
1,00000	131,978	1,00000	0
0,86199	153,306	1,00128	+1
0,72017	183,733	1,00258	0

$$pv = A + \varkappa_0 \cdot p = 1{,}00923 - 0{,}00923 \cdot p_{m\,Hg}.$$

Mit Hilfe einer Formel von Guye[1]) für leicht zu verflüssigende Gase, nach der $\varkappa_0$ aus den Konstanten der Zustandsgleichung und der kritischen Temperatur berechnet werden kann, ermittelte Watson[2]) $\varkappa_0 = -0{,}00690$, Ramsay und Rudorf[3]) nach derselben Formel $\varkappa_0 = -0{,}00592$. Aus den Isothermen von Ramsay und Travers[4]) schätzte Watson $\varkappa_0 = -0{,}00798$. Alle früheren Werte liegen wie beim Krypton wesentlich tiefer als der neugewonnene Wert.

Tabelle II.
Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten.

p m *Hg*	α	β
1,00000	0,0037395	0,0037202
0,86199	0,0037285	—

Wird $\gamma = 0{,}0036609$ gesetzt, so lassen sich diese Werte durch folgende Gleichungen darstellen:

$$\alpha = 0{,}0036609 + 785 \cdot 10^{-7}\, p_{m\,Hg}$$

und

$$\beta = 0{,}0036609 + 593 \cdot 10^{-7}\, p_{m\,Hg}.$$

Nach der Formel $\varkappa_{100} = 273\,(\beta - \alpha)/p_0$ ergibt sich daraus

$$\varkappa_{100} = -527 \cdot 10^{-5}.$$

1) Guye, C. R. **140**, 1241, 1905; Journ. chim. phys. **3**, 321, 1905.
2) Watson, Journ. chem. Soc. **97**, 1833, 1910.
3) Ramsay u. Rudorf, Die Edelgase, Handb. d. allg. Chem., S. 279 (1918).
4) Ramsay u. Travers, Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 641, 1901.

Liter- und Atomgewicht.

Das zu den Dichtebestimmungen mit Hilfe des 267,53 ml fassenden Wägekolbens verwendete Gas war jedesmal von neuem nach der anfangs beschriebenen Methode gereinigt worden. In die Tabelle III sind nur die Maximalwerte der Dichte aufgenommen worden, die sich ergaben, wenn sich im Laufe des Reinigungsprozesses die Werte nicht mehr änderten.

Das normale Litergewicht wurde wie früher berechnet nach der Beziehung:

$$L = \frac{\text{Masse (in mg)}}{\text{Druck (in m}Hg\text{)}} \cdot \frac{(1+\alpha t)\left[1+\varkappa_0(p-0{,}76)\right]\cdot 0{,}76}{V\text{ (in ml)}}$$

und das Atom- (= Molekular-) Gewicht mit Hilfe der Formel:

$$\text{Atomgewicht} = \frac{32 \cdot L\,(1+\varkappa_0 \cdot 0{,}76)}{1{,}42900\,(1-124\cdot 10^{-5}\cdot 0{,}76)} = 22{,}2557 \cdot L.$$

Tabelle III.

Masse in mg	Druck in mHg	t	L g/l	Atomgewicht
1425,83	0,74338	22,06°	5,8967	131,235
1444,44	0,75497	22,76°	5,8955	131,208
1477,70	0,76328	19,42°	5,8970	131,242
1453,86	0,75289	20,08°	5,8959	131,217
		Mittel	5,896	131,22
			±0,001	±0,02

Wie beim Krypton sind auch beim Xenon Dichtebestimmungen mit größeren Mengen Gas zum ersten Male von Moore[1]) ausgeführt und von Watson[2]) zur Berechnung des Atomgewichtswertes verwendet worden. Die Gültigkeit dieses Wertes, der bis vor wenigen Jahren den Atomgewichtstabellen zugrunde lag, wurde durch die Messungen Astons[3]) mit dem Massenspektrographen in Frage gestellt, aus denen sich wie beim Krypton wesentlich höhere Werte ergaben. Allen und Moore[4]) bestimmten die Dichte des Xenons mit Hilfe eines Glasballons von 22 cm³ Inhalt und berechneten daraus sein Atomgewicht unter Zuhilfenahme der von Watson berechneten Kompressibilität. Whytlaw-Gray, Patterson und Cawood[5]) bestimmten mit einer hochempfindlichen Gaswaage die Drucke, bei denen reinstes, von Aston zur Verfügung gestelltes Xenon und reiner Sauerstoff dieselbe Dichte besaßen. Für zwei Meßreihen waren bei 18° die Xenondrucke 86 und 153 mm Hg. Aus den Druckverhältnissen p_{0_2}/p_{x} wurde durch Extrapolation das Grenzverhältnis der Dichten bei $p = 0$ und 0° zu 4,1020 und damit das Atomgewicht zu 131,26 ermittelt.

In Tabelle IV sind alle bisherigen Ergebnisse zusammengestellt:

Tabelle IV.

Beobachter	Jahr	L g/l	Atomgewicht
Moore	1908	—	130,70
Watson	1910	5,851	130,22
Aston	1930	—	131,27
Allen u. Moore	1931	5,887 ± 0,009	131,4 ± 0,3
Whytlaw-Gray u. Mitarbeiter	1931	—	131,26 ± 0,005
Heuse u. Otto ..	1934	5,896 ± 0,001	131,22 ± 0,02

Zusammenfassung.

Im Anschluß an Untersuchungen an reinem Krypton wurden die 0°-Isotherme und die Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten von Xenon gemessen und einige Dichtebestimmungen bei Zimmertemperatur ausgeführt. Mit Hilfe dieser Werte wurde das Atomgewicht des Xenons ermittelt.

(Eingegangen 16. Juli 1934.)

1) Moore, Journ. chem. Soc. **93**, 2181, 1908.
2) Watson, l. c.
3) Aston, Isotopes, S. 114 (London 1924); Proc. Roy. Soc. (A) **126**, 511, 1930.
4) Allen u. Moore, Journ. Am. Chem. Soc. **53**, 2512 u. 2522, 1931.
5) Whytlaw-Gray, Patterson u. Cawood, Nature 127, 970, 1931.

Über eine einfache Methode zur Messung von Kapazitäten mit großer Genauigkeit.

Von Marie Marketu.

§ 1. Niemeyer[1]) und Löwy[2]) haben eine einfache Methode zur Messung kleiner Kapazitätsänderungen beschrieben, deren Prinzip folgendes ist:

Man schaltet die zu messende Kapazität in den Schwingungskreis eines Röhrensenders mit Selbsterregung ein und bestimmt ihre Änderung aus der damit verbundenen Änderung der Intensität im Anodenkreis.

Bei der Meßanordnung von Niemeyer kann die totale mögliche Kapazitätsänderung einen kleinen Teil von 1 cm nicht übertreffen. Unter diesen Umständen ist die Niemeyersche Anordnung zur Messung von Dielektrizitätskonstanten nicht geeignet.

§ 2. Modifikation der Anordnung von Niemeyer. Wir untersuchen die Möglichkeit der Verwendung der Niemeyerschen Anordnung nicht nur zur Messung kleiner Kapazitätsänderungen, sondern auch von großen Kapazitäten mit der zur Bestimmung von Dipolmomenten erforderlichen Genauigkeit (0,5‰).

1) Niemeyer, Physik. Zeitschr. **31**, 451, 1930.
2) Löwy, Physik. Zeitschr. **31**, 763, 1930.

Die Methode von Niemeyer muß zu diesem Zwecke folgende Bedingungen erfüllen:

a) Es müssen auch nach Einschaltung der größten Kapazität, die durch die Anordnung bestimmt werden soll, die Erregungsbedingungen des Stromkreises bestehen bleiben.

b) Die Änderung des Anodenstromes mit der Kapazität muß stetig sein, und einer kleinen Kapazitätsänderung muß eine große Änderung des Anodenstromes entsprechen, so daß die Anordnung eine große Empfindlichkeit besitzt.

c) Die Wahl des Meßinstrumentes für den Anodenstrom muß so getroffen werden, daß die Messung des durch Einschaltung der zu bestimmenden Kapazität erfolgenden großen Ausschlages möglich wird, ohne Gefahr, daß der Meßapparat durchbrennt, aber auch mit großer Genauigkeit. Das Meßinstrument muß also große Empfindlichkeit und große Skalenausdehnung besitzen.

§ 3. a) Die Erfüllung der ersten Bedingung hängt von den Kennlinien der benutzten Röhre, von der Selbstinduktion des Schwingungskreises und vom Kopplungskoeffizienten des Anoden- und Gitterkreises ab, nach der bekannten Selbsterregungsformel:

$$K \geqq D + \frac{1}{S \cdot R_a}.$$

Aus dieser Formel folgt, daß bei demselben äußeren Widerstand R_a die Erregung um so leichter ist, je größer die Steilheit S und je kleiner der Durchgriff D ist.

b) Bezüglich der zweiten Bedingung müssen wir berücksichtigen, daß die mittlere Stromstärke im Schwingungskreise durch die Beziehung gegeben wird:

$$i = \frac{E}{R_1 + R_a},$$

wo E die mittlere Spannung, R_1 der Röhrenwiderstand $\left(\text{gleich } \frac{1}{S(K-D)}\right)$ und R_a der äußere Widerstand des Kreises ist.

Damit eine kleine Änderung von R_a eine große von i hervorruft, muß nach obiger Formel R_1 viel kleiner als R_a sein.

Man muß also eine Röhre mit großem S und kleinem D nehmen. Was die Kopplung K betrifft, so folgt aus der obigen Relation, daß ein großer Wert derselben der geeignete ist. Da aber der Wert von K die Spannung E beeinflußt und infolgedessen die Möglichkeit besteht, daß eine Zunahme von K Verminderung der Empfindlichkeit und unstetige Änderung der Stromstärke hervoruft, so muß der geeignete Wert von K für die benutzte Röhre experimentell bestimmt werden.

c) Als Meßinstrument haben wir ein Spiegelgalvanometer verwendet, dessen Empfindlichkeit durch eine Reihe von Abzweigungen von der Größenordnung $10^{-8} \frac{\text{Amp}}{\text{mm}}$ bis zu 10^{-4} verändert werden kann. Als Hilfsinstrument (in einigen Fällen auch zur Messung geeignet) wurde ein Milliamperemeter verwendet, in 0,1 mA unterteilt.

§ 4. Schaltung. Die Schaltung ist in Fig. 1 dargestellt. S und S' sind die Induktionsspulen (Flachspulen), k und Π der zu untersuchende bzw. Meßkondensator. Das Galvanometer γ im

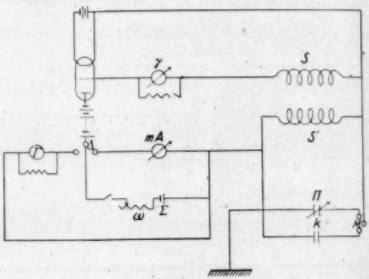


Fig. 1.

Anodenkreis zeigt, ob Schwingungen da sind. Mittels des Umschalters Δ kann das Milliamperemeter mA oder das Galvanometer Γ in den Anodenkreis eingeschaltet werden. Strom vom Element Σ, regulierbar mittels des Widerstandes ω, kompensiert den Anodenstrom im Meßinstrument. Es gibt keinen Hilfskondensator zur Regulierung der Empfindlichkeit, wie in der Niemeyerschen Anordnung. Diese wird hier durch bloße Kopplungsänderung erzielt. Da Empfängerröhren verwendet werden, so fallen der Widerstand und der Gitterkondensator weg, die in der Anordnung von Niemeyer vorkommen. So wird der Schwingungskreis einfacher.

§ 5. Wir haben mit zwei Philips-Röhren A 415 und A 410 operiert. In den folgenden Tabellen werden einige unserer Resultate angeführt für verschiedene Kopplungen. Die Stärke der Kopplung ist in den Tabellen aus der Stärke des Anodenstromes zu ersehen. Die Kapazität C wird in $\mu\mu$F, die Stromstärke in $1 \cdot 10^{-4}$ A angegeben.

A. Röhre A 415 ($S = 2$, $D = 0{,}07$).

a) Selbstinduktion des Gitters 90 Windungen, der Anode 100 Windungen. Allmähliches Einschalten einer Kapazität bis zu 520 $\mu\mu$F ruft stetige Abnahme der Stromstärke im Anodenkreise (Anodenspannung 92 Volt) hervor.

Tabelle I.

Stromstärke im Anodenkreise in $1 \cdot 10^{-4}$ A.

Kapazität $\mu\mu$F	1	2	3	4	5	6	7	8
520,0	46,5	48,8	49,7	51,1	56,5	65,8	74,0	86,3
22,9	56,5	58,6	59,7	65,1	76,1	87,5	97,6	108,2
Differenzen . 497,1	10,0	9,8	10,0	14,0	19,6	21,7	23,6	21,9

Aus der obigen Tabelle ergibt sich, daß die durch Einschalten der Kapazität hervorgerufene Abnahme des Anodenstromes anfangs mit der Kopplung zunimmt, ein Maximum erreicht (2,36 mA) und wieder abnimmt. Die entsprechende Änderung im Gitterkreise ist viel kleiner. Der Gitterstrom nimmt anfangs (mit zunehmender Kopplung) ab, erreicht ein Minimum (das dem Maximum des Anodenstromes entspricht) und nimmt wieder zu. — Eine ausführliche Untersuchung zeigt, daß unter den obigen Umständen für kleine Kapazitäten die Empfindlichkeit viel größer ist (s. Tabelle II).

Tabelle II.

Kapazität $\mu\mu$F	Intensität 10^{-4} A	Differenzen von Kapazität	Differenzen von Intensität
520,0	74,1		
453,3	74,7	66,0	0,6
377,7	76,0	75,6	1,3
302,0	78,0	75,7	2,0
226,4	80,3	75,6	2,3
151,4	83,3	75,0	3,0
74,4	90,9	77,0	7,6
22,9	97,8	51,5	6,9

b) Wir haben noch mit Spulen von 90 und 150 Windungen im Gitter bzw. im Anodenkreise gearbeitet, womit wir noch größere Empfindlichkeit erzielt haben. Mit 75 Windungen im Gitter und 100 im Anodenkreise bekamen wir für die loseste Kopplung eine von der Kapazität fast unabhängige Empfindlichkeit, wie sich aus folgender Tabelle III ergibt (Anodenspannung 93 Volt).

Tabelle III.

Kapazität $\mu\mu$F	Intensität 10^{-4} A	Differenzen von Kapazität	Differenzen von Intensität
520,0	46,0		
453,3	50,0	66,7	4,0
377,7	54,4	75,6	4,4
302,0	59,0	75,7	4,6
226,4	63,8	75,6	4,8
151,4	68,3	75,0	4,5
74,4	73,0	77,0	4,7
22,9	78,8	51,5	5,8

Die Ergebnisse dieser Tabelle werden durch die Kurve in Fig. 2 dargestellt. Vom Punkte P ab (welchem eine Kapazität von etwa 100 $\mu\mu$F entspricht) ist die Kurve beinahe gerade, mit einer Neigung von 1,7 $\mu\mu$F je 0,1-Teilung der Skala, also je $1 \cdot 10^{-5}$ A. Für kleinere Kapazitäten ist

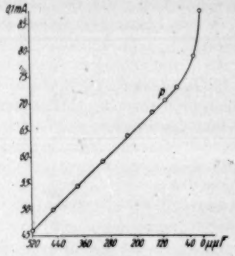


Fig. 2.

die Empfindlichkeit größer. Unter den Bedingungen dieser Kurve sind Kapazitäten des Intervalls 100 bis 520 $\mu\mu$F mit derselben absoluten Empfindlichkeit zu messen. Die relative Empfindlichkeit hängt von der zu bestimmenden Kapazität und dem Meßinstrument ab. Bei Verwendung des Milliamperemeters ist die Empfindlichkeit der Messung einer Kapazität von $500\,\mu\mu\text{F}\ \frac{1,7}{500} = 3,4\,‰$. Mit dem Spiegelgalvanometer und einer Abzweigung 1000 ist die größte Intensität, die noch gemessen werden kann, etwa $50 \cdot 10^{-4}$ A. Die entsprechende Kapazität ist also gemäß der oberen Tabelle größer als 500 $\mu\mu$F bei einer absoluten Empfindlichkeit von 0,14 $\mu\mu$F für jedes 0,1 mm der Skala. Die relative Empfindlichkeit für Kapazitäten bis zu 280 $\mu\mu$F liegt also unter 0,5 ‰. Für kleinere Kapazitäten kann die relative Empfindlichkeit die erwünschte Grenze erreichen, wenn die absolute Empfindlichkeit geändert und nötigenfalls eine Anfangskapazität eingeschaltet wird.

Unter den Bedingungen der Tabelle II können z. B. Kapazitäten von $520 - 240 = 280\,\mu\mu$F mit der Abzweigung 100 und einer relativen Empfindlichkeit von 0,3 gemessen werden. Als absolute Empfindlichkeit nehmen wir eine Stromänderung von $0,6 \cdot 10^{-4}$ A für 66 $\mu\mu$F an. Aus obigem folgt, daß die absolute Empfindlichkeit in jedem Falle nach der zu bestimmenden Kapazität und dem Meßinstrument reguliert werden muß.

B. Röhre A 410 ($S = 0,5$, $D = 0,5$). Mit dieser Röhre haben wir dieselben Resultate erzielt. Es war dazu eine engere Kopplung nötig, da S viel kleiner und D viel größer als

bei der ersten Röhre ist. Wir haben mit Induktionsspulen von 75 und 100, 150 und 100, 100 und 50, 100 und 75 Windungen operiert. Die besten Resultate haben wir mit dem letzten Paar erhalten.

Wenn während der Messung der Schwingungskreis stabil ist, und das ist wirklich der Fall, wenn die bekannten notwendigen Vorsichtsmaßregeln getroffen werden, so stellen die oben für die Empfindlichkeit angegebenen Zahlen auch die Genauigkeit der Methode dar, selbstverständlich nur, wenn der Meßkondensator mit einer solchen Genauigkeit geeicht ist. Die Genauigkeit der besten Meßkondensatoren ist 0,5 ‰ und also ebenso groß die Genauigkeit der Methode.

§ 5. Ausführung der Messung. Nachdem die geeigneten Bedingungen gefunden sind, wird die zu bestimmende Kapazität in den Stromkreis eingeschaltet und die neue Gleichgewichtsstellung des Meßinstrumentes abgelesen, dann wird obige Kapazität durch den Meßkondensator ersetzt, der so reguliert wird, daß die Stellung des Galvanometers dieselbe wie früher ist. Die Kapazität des Meßkondensators in dieser Stellung ist offenbar gleich der gesuchten.

Schluß. Die oben beschriebene einfache Anordnung einer als Sender funktionierenden Röhre mit induktiver Kopplung von Anode und Gitter kann zur Messung großer Kapazitäten benutzt werden. Sie wurde untersucht für Kapazitäten bis zu 520 $\mu\mu$F. Die Genauigkeit ist nur durch die Genauigkeit des Meßkondensators begrenzt. Die Anordnung ist also für Messung von Dielektrizitätskonstanten geeignet zum Zwecke von Dipolmomentbestimmung.

Saloniki, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 31. Januar 1934.)

Barretteranordnung für mittlere und niedrige Frequenz.

Von J. Schiele.

Bei der Barretteranordnung, wie sie bisher im hiesigen Institut verwendet wurde, bestehen die Barretterwiderstandselektroden aus kleinen Osramlämpchen oder aus Glühfäden von Radioröhren. Ich habe nun zunächst die Empfindlichkeit und Konstanz der Anordnung dadurch verbessert, daß ich Wollastondrähte von 7 μ bis 4 μ verwendete. Dadurch erhöhte sich die Empfindlichkeit bis auf das 100fache.

Ein weiterer Vorzug ist der, daß bequem der Widerstand durch Abätzen verschiedener Längen abgewertet werden kann. Mit 4 μ-Drähten wurden Barretterdrähte zwischen etwa 20 Ω und 50 Ω bei Zimmertemperatur hergestellt. Kleinere Widerstände als 20 Ω lassen sich bei 4 μ-Drähten schwerer herstellen wegen der geringen abzuätzenden Länge.

Da stets zwei möglichst gleich große Barretterwiderstände für die Barretterbrücke erforderlich sind, muß während des Ätzens der Widerstand ständig gemessen werden. Das abzuätzende Drähtchen wurde an die Kohlrauschbrücke als unbekannter Widerstand angeschaltet und in Salpetersäure ganz wenig eingetaucht, so daß zunächst ein kleiner Widerstand entstand. Durch sukzessives tieferes Eintauchen in die Salpetersäure und Messen des Widerstandes wurde schließlich der gewünschte Wert erreicht. Das Drähtchen hatte stets Bogenform, die abgeätzte Länge betrug einige Millimeter, meist etwa 2—3 mm. Fig. 1 zeigt die Form des Drähtes nach Abätzen.

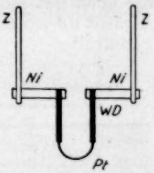


Fig. 1.

Um das Ätzen zu beschleunigen, wurde in die Salpetersäure ein dünnes Drähtchen (Platin) getaucht und zwischen abzuätzenden Wollastondraht und Platindrähtchen eine geringe Spannung (etwa 0,5—1 Volt) gelegt. Der Wollastondraht ist dabei der +Pol. Die Eintauchtiefe wurde mit einem Trieb, mit dem der Wollastondraht verbunden war, variiert.

Verwendung des Barretters bei tieferen Frequenzen. Bei Verwendung eines Baretters bei Hochfrequenz pflegt man die Gleichstrombrücke durch Drosselspulen vor dem Hochfrequenzstrom abzuschirmen. Bei niedriger und mittlerer Frequenz würden diese Drosselspulen allzu groß werden und ihre von der Frequenz abhängigen Widerstände stören. Ich bin deshalb zu der ursprünglichen Form des Barretter zurückgegangen, wobei jeder Widerstand aus vier Zweigen einer kleinen Wheatstoneschen Brücke besteht. An zwei gegenüberliegenden Punkten wurden diese abgeglichenen Brücken in die eigentliche Barretterbrücke eingeschaltet, an die beiden anderen Eckpunkte wurde der von der Ankopplung kommende Wechselstrom niederer Frequenz zugeführt. Auf diese Weise waren die sonst bei tiefen Frequenzen erforderlichen großen Drosselspulen überflüssig. Fig. 2a zeigt die

Anordnung für Hochfrequenz mit Drosselspulen, Fig. 2b die Anordnung für niedrige Frequenzen. Während R_1 und R_2 konstant sind, ändern sich R_3 und R_4 beim Erwärmen.

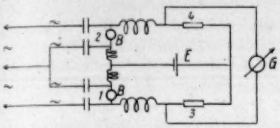


Fig. 2a.

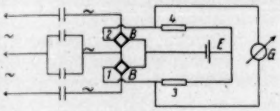


Fig. 2b.

R_3 und R_4 sind in einem gemeinsamen evakuierten Glasrohr untergebracht. Das Glasrohr besitzt zwei Sockel (gegenüberliegend) mit je 4 Zuführungen aus Eisennickeldraht. Um die Wollastondrahtbögen anlöten zu können, mußten an die Zuführungsdrähte Nickelblechstreifen angeschweißt werden, an die dann die Drähtchen angelötet wurden (vgl. Fig. 1 und 3). Temperaturschwankungen im Raum stören das Brückengleichgewicht nicht, da R_3 und R_4 in dem gemeinsamen Rohr kaum verschiedene Temperaturen besitzen.

Das Abätzen bei diesen Barrettern geschah in der beschriebenen Weise. Zuerst wurden drei Drähtchen von 4 μ Seelendurchmesser angelötet, auf gleichen Widerstand abgeätzt und dann der noch fehlende 4. Draht angelötet und so weit abgeätzt, bis Brückengleichgewicht bestand. Dasselbe geschah mit dem anderen Barretterzweig. Sorgfältiges Abgleichen erforderte viel Zeit und Geduld. Für eine Barretterbrücke sind ja 8 gleiche Widerstände erforderlich. Die Heizstromstärke J des Barretters betrug in den meisten Fällen 5—8 mA.

Die Empfindlichkeit ist etwas von der Heizstromstärke der Brücke abhängig. Wenn keine allzu große Empfindlichkeit erforderlich ist, empfiehlt es sich, den Heizstrom nicht zu stark zu wählen, da in diesem Falle eine größere Konstanz erzielt wird.

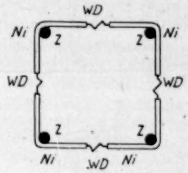


Fig. 3.

Zur Veranschaulichung der Empfindlichkeit eines derartigen Barretters sei ein Zahlenbeispiel angeführt:

Von einem Tonsender (Frequenz 8000 Hertz) wurde durch Kopplung auf den einen der beiden Barretterzweige $1 \cdot 10^{-7}$ Amp. durch diesen geschickt. Der Ausschlag des Galvanometers betrug auf einer etwa 4 m entfernten Skala 1 cm. Da der Nullpunkt bei der beschriebenen Anordnung sehr konstant bleibt, so konnte ein Strom von 10^{-8} Amp. sicher nachgewiesen werden.

Jena, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1934.

(Eingegangen 4. Juli 1934.)

VORTRÄGE VON DER 18. TAGUNG DES GAUVEREINS THÜRINGEN-SACHSEN-SCHLESIEN DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT AM 24. UND 25. JUNI 1934 ZU JENA.

H. Pose (Halle a. S.), Reichweiten- und Resonanzgruppen von Protonen bei Kernumwandlungen durch α-Teilchenstoß.

Kurz nachdem Bothe und Fränz 1928 die ersten Andeutungen für das Auftreten diskreter Reichweitengruppen von Kernprotonen beim Bor unter Einwirkung von *Po*-α-Strahlen gefunden hatten, gelang es in Halle, bei ähnlichen Versuchen am *Al* in aller Deutlichkeit diese Beobachtung zu sichern. Eine eingehende Messung der Anregungsfunktion der *Al-H*-Teilchen führte dann zu dem damals neuartigen Ergebnis, daß im wesentlichen zwei Arten von Anregungsfunktionen auftreten. Bei der einen ändern sich Ausbeute und Energie der Sekundärstrahlen im Sinne der Primärenergie, die andere Art von Protonengruppen wird nur von α-Teilchen innerhalb eines kleinen Energiebereiches angeregt.

Im ersten Falle haben wir ein „normales" Eindringen des α-Teilchens in den Kern durch den Gamowberg hindurch vor uns, im zweiten Falle besteht für α-Teilchen eines kleinen Energiebereiches eine sehr große Eindringungswahrscheinlichkeit, es findet eine Resonanz der de Brogliewelle des α-Teilchens mit dem Kerne statt.

Die Versuche am *Al* ließen keinen Zweifel über die Existenz der beiden Eindringungsprozesse entstehen. Es gelang jedoch zunächst nicht, diese Versuche mit anderen Apparaturen, als der Halleschen Elektrometerapparatur, zu reproduzieren. Insbesondere griff L. Meitner[1]) auf Grund der von E. Steudel[2]) in ihrem Institut angestellten Messungen die Realität der Halleschen Versuchsergebnisse scharf an. Mehr orientierende Versuche von M. de Broglie und Leprince-Ringuet[3]) in Paris und eingehende Messungen von Chadwick und Constable[4]) führten zu Ergebnissen, die nur teilweise mit den Halleschen in Einklang zu bringen waren.

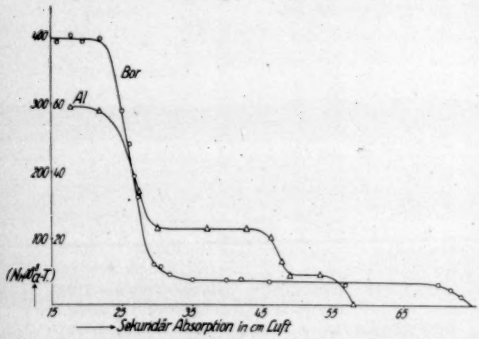


Fig. 1.

Die Gründe für diese Diskrepanzen liegen in der Schwierigkeit des *H*-Strahlnachweises, der nicht mit allen Apparaturen mit gleicher Sicherheit erfolgen kann. Obwohl sich durch eine eingehende kritische Betrachtung der Meßanordnungen wesentliche Gründe für das Versagen der anderen Methoden finden lassen, ist dies jedoch bei der wenig eingehenden Darstellung experimenteller Details in den Publikationen ein nur lückenhaft durchführbares Unterfangen. Es sei vielmehr ein anderer Weg zur Beseitigung der oben erwähnten Einwände beschritten, und das ist der, durch Häufung von Versuchsmaterial größeren Umfanges die erstgenannten Ergebnisse zu sichern und in bezug auf weitere Elemente zu vervollständigen.

Den ersten Schritt in dieser Richtung taten K. Diebner und der Verfasser[1]) gemeinsam dadurch, daß sie unter saubersten Versuchsbedingungen die früheren Messungen am *Al* wiederholten. Das Ergebnis war eine vollständige Bestätigung der früheren Messungen.

Weiterhin wurden dann vom Verfasser und von Mitarbeitern eine Reihe anderer Elemente in ähnlicher Weise untersucht. Insgesamt liegen jetzt Messungen für die Anregungsfunktionen der Kernprotonengruppen von *Al*, *Na*, *F*, *N* und *B* vor. All diesen Messungen ist gemeinsam, daß sie wohldefinierte Protonengruppen zeigen. Fig. 1 zeigt die Absorptionskurven von *Al* und *Bor*, die beide nach der Vorwärtsmethode gemessen wurden, Fig. 2 die Absorptionskurven von *F*, *Na* und *N*. Man erkennt aus den Figuren, wie die Ausbildung der Protonengruppen mit aller Deutlichkeit zutage tritt. Besonders erwähnenswert ist es, daß diese Elemente bereits von anderer Seite untersucht sind und teils keine, teils nur sehr verwaschene Protonengruppen aufwiesen. Eine erfreuliche Ausnahme bildet dabei das Bor, bei dem die Messungen von Heidenreich[2]) und Bothe und Fränz[3]) recht gut übereinstimmen. Die Stickstoffumwandlung zeigte bei Chadwick und Constable und bei Steudel keinerlei Merkmale einer Gruppenstruktur.

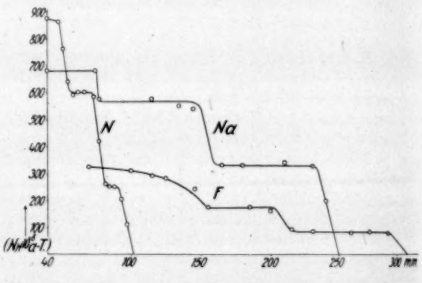


Fig. 2.

Diese Messungen ergeben somit eindeutig, daß bei der Umwandlung von Kernen durch

1) Bericht über die Züricher Tagung 1931: E. Bretscher u. E. Guth, Physik. Zeitschr. **32**, 661, 1931.
2) E. Steudel, Zeitschr. f. Phys. **77**, 139, 1932.
3) M. de Broglie u. L. Leprince-Ringuet, C. R. **193**, 132, 1931.
4) J. Chadwick u. J. E. R. Constable, Proc. Roy. Soc. (A) **135**, 48, 1932.

1) K. Diebner u. H. Pose, Zeitschr. f. Phys. **75**, 753, 1932.
2) F. Heidenreich, Zeitschr. f. Phys. **86**, 675, 1933.
3) W. Bothe u. H. Fränz, Zeitschr. f. Phys. **63**, 381 u. 370, 1930.

α-Teilchenstoß Protonengruppen gut definierter Energie auftreten. Auch hinsichtlich des Anregungsmechanismus lassen sich bei den genannten Elementen dieselben beiden Arten feststellen wie beim *Al*.

Mit aller Deutlichkeit konnten Resonanzgruppen festgestellt werden beim *Al* (2), beim Fluor (2), beim Stickstoff (2) und beim *Na* (2). Beim Bor existiert möglicherweise eine Resonanzgruppe.

Außer bei den Messungen in Halle gelang es in den letzten Jahren auch anderen Forschern, die Resonanzeindringungen sicherzustellen. So konnte Hafstad[1]) in Washington unsere *Al*-ergebnisse weitgehend reproduzieren, Bothe[2]) fand beim *Mg* Gruppen, die er als Resonanzeindringungen deutete. Durch diese Beobachtungen erscheinen demnach auch die früheren *Al*-Ergebnisse nunmehr gesichert.

Das an einzelnen Elementen gewonnene Material läßt sich nun einigermaßen zufriedenstellend unter theoretische Gesichtspunkte einordnen, die in der Hauptsache G. Gàmow vorgeschlagen hat. Betrachten wir zunächst die „normalen" Eindringungsprozesse. Nach Gamow ist die Wahrscheinlichkeit einer Kernumwandlung gegeben durch

$$W = w_1 \cdot w_2 \cdot S \qquad (1)$$

S ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß überhaupt ein Kern getroffen wird, also im wesentlichen abhängig von der Zahl der Atome pro cm³. w_1 ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein α-Teilchen in den Kern eindringt, und w_2 die Wahrscheinlichkeit dafür, daß es dann den Kern umwandelt. S ist durch das Material gegeben, w_2 kennen wir einstweilen nicht, aber w_1 läßt sich errechnen. Für w_1 ergibt sich eine exponentielle Abnahme mit größer werdendem $V_0 - E_\alpha$, wo V_0 die Höhe des Gamowberges, E_α die Energie des α-Teilchens ist.

Trägt man die Ausbeuten an H-Teilchen, die man maximal durch *Po*-α-Strahlen voller Reichweite erhält, als Funktion der Kernladungszahl auf, so ergibt sich ein exponentieller Abfall der (auf gleiche Atomzahlen pro Volumeneinheit umgerechneten) H-Teilchenzahlen mit wachsendem z. In Fig. 3 ist der Verlauf einer solchen Kurve dargestellt, wobei jedoch die zu Resonanzeindringungen gehörenden Protonengruppen nicht mitgerechnet werden. Dies geschah deshalb, weil die Gamowsche Formel für die Wahrscheinlichkeit des Eindringens eines α-Teilchens nur den Nichtresonanzfall enthält. Rechnet man die zu den Resonanzgruppen gehörenden H-Teilchen mit, so erhält man keinen durch eine Exponentialfunktion darstellbaren Kurvenzug. Voraussetzung ist hierbei, daß tatsächlich alle erzeugten H-Teilchen auch gemessen sind. Außer beim Bor sind die Absorptionskurven der Protonen bis zu recht kleinen Reichweiten gemessen, so daß die gemessene Gesamtausbeute sehr wahrscheinlich

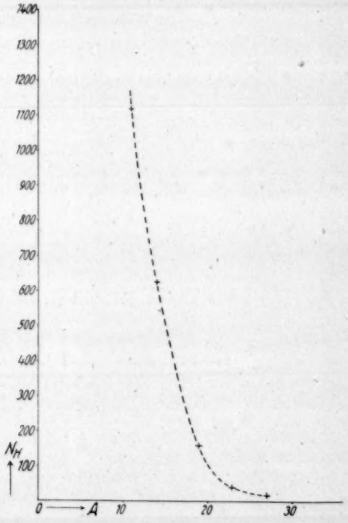


Fig. 3.

der wahren Gesamtausbeute sehr nahekommt. Beim Bor zeigen die Absorptionskurven nach kleinen Reichweiten einen Anstieg, so daß die gemessene Gesamtzahl wahrscheinlich zu klein ist. Der in Fig. 3 dem Werte $A = 11$ zugegliederte Ausbeutewert liegt daher sicher zu tief.

Etwas sauberer erscheint die Einordnung der Meßdaten unter einem anderen Gesichtspunkt. Da in der Gamowschen Formel für die Eindringungswahrscheinlichkeit

$$w_1 \approx e^{-\frac{4\pi}{h}\int_{r_1}^{r_2}\sqrt{2m(V_0 - E_\alpha)}\,dr} \qquad (2)$$

im Exponenten das Glied $V_0 - E_\alpha$ steht, seien die Ausbeuten für kleine Intervalle der α-Strahlreichweite in Abhängigkeit des Abstandes der α-Strahlenenergie von der Spitze des Gamowberges dargestellt. Diese Anordnung stellt sehr hohe Anforderungen an die Versuchsgenauigkeit, denn einmal ist die Ausbeute für einen kleinen Bereich der α-Energie nicht sehr genau

1) L. R. Hafstad, Phys. Rev. **44**, 201, 1933.
2) W. Bothe u. H. Klarmann, Naturwiss. **21**, 639, 1933.

angebbar, zweitens ist die experimentelle Bestimmung der Breite des α-Strahlbereiches (es handelt sich dabei um 1–5 mm) schwierig. Schließlich liegt noch eine gewisse Unsicherheit in der Bestimmung der Höhe des Gamowberges. Da aber diese Art der Darstellung den theoretischen Vorstellungen von der Wechselwirkung zwischen α-Teilchen und Kern am weitesten entspricht, sei sie trotz der experimentellen Fehlerquellen versucht.

Für die Höhe des Gamowberges errechnet man, unter Zuhilfenahme der Ergebnisse bei der α-Strahlstreuung an leichten Kernen, wenn V die potentielle Energie des α-Teilchens gegenüber dem Kerne ist:

$$V = \frac{2ze^2}{r} - \frac{a}{r^n}; \quad n = 3$$

$$r_0 = \sqrt[n-1]{\frac{na}{2ze^2}}; \quad r_0 \sim 1{,}2 \cdot A^{1/3} \cdot 10^{-13}\,\text{cm}$$

$$V_0 = \frac{2ze^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

In Fig. 4 sind die relativen, auf gleiche Atomzahlen pro cm³ umgerechneten Ausbeutewerte als Ordinaten, $V_0 - E_\alpha$ als Abszissen aufgetragen.

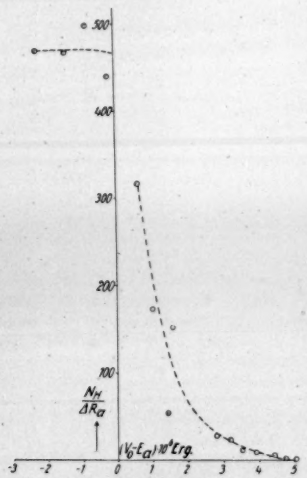


Fig. 4.

Es sind auch hier nur die durch normales Eindringen des α-Teilchens emittierten Protonen berücksichtigt. Man sieht, daß mit sinkendem $V_0 - E_\alpha$ ein exponentieller Anstieg der Ausbeute erfolgt. Für negative Abszissen, die zu α-Teilchen gehören, die über den Gamowberg fliegen, liegen bisher nur beim Bor genaue Messungen vor. Man sieht, daß dann innerhalb der Meßgenauigkeit keine Ausbeutenzunahme erfolgt.

Ob die Wahrscheinlichkeit für das Hinauswerfen eines Protons, w_2 in Gleichung 1, bei den einzelnen Elementen verschieden ist, läßt sich einstweilen nicht entscheiden, doch scheinen erhebliche Abweichungen nicht zu bestehen. Man erkennt jedoch, daß sich die vorliegenden Meßdaten den theoretischen Gesichtspunkten befriedigend einordnen.

Halle a. S., Physikalisches Institut der Universität.

H. Stegmann (Halle a. S.), Reichweiten der Kernprotonen bei der Umwandlung des Stickstoffs durch Polonium α-Strahlen.

Zertrümmerungsversuche an Stickstoff ergaben nach vorwärts von Chadwick[1]) eine Protonenreichweitengruppe von 16,6 cm. Pollard[2]) fand eine zweite von 6,3 cm bei einer Energietönung von $-1{,}3 \cdot 10^6$ eV. Blackett[3]) schloß aus den Photographien mit der Wilsonkammer, daß das α-Teilchen eingefangen wird.

Folgende Probleme sind zu klären: Treten bei der Umwandlung des Stickstoffes mehrere Gruppen von Protonen auf? Ist ein Resonanzeffekt zu erwarten? Welcher Art ist das Protonenspektrum? Diese Fragen werden mit der Rückwärtsanordnung, d. h. α- und H-Strahl schließen einen Winkel von 90° ein, beantwortet.

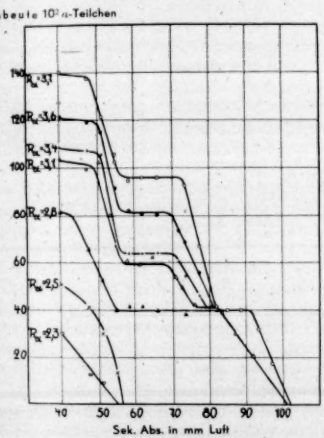
Die Versuche wurden mit dem Hoffmannschen[4]) Duantenelektrometer in Verbindung mit den von Pose[5]) beschriebenen Meßmethoden durchgeführt.

Als stickstoffhaltige Substanz wurde Dizyandiamid untersucht. Daß einerseits keine natürlichen H-Teilchen auftreten können, ist darin begründet, daß ihre Geschwindigkeit bei einem Winkel von 90° gleich Null ist. Andererseits ist der in der Substanz enthaltene Kohlenstoff nicht zertrümmerbar, wie aus einer Arbeit von Pose[6]) hervorgeht.

Die Figur zeigt die Ergebnisse. Als Ordinate ist die Ausbeute pro 10^7 α-Teilchen (umgerechnet

1) Chadwick, Proc. Roy. Soc. London **130**, 463, 1931.
2) Pollard, Proc. Roy. Soc. London **141**, 375, 1933.
3) Blackett, Proc. Roy. Soc. London **107**, 349, 1925.
4) Hoffmann u. Pose, Zeitschr. f. Phys. **56**, 405, 1929.
5) Pose, Zeitschr. f. Phys. **64**, 1, 1930.
6) Pose, Zeitschr. f. Phys. **60**, 156, 1930.

auf reinen Stickstoff), und auf der Abszisse sind die Reichweiten in Millimeter Luftäquivalent aufgetragen. Die bei einer bestimmten Primärreichweite gemessene Absorptionskurve stellt den integralen H-Strahleffekt dar; um nun den differentialen H-Strahleffekt zu bekommen, wird als variierender Parameter die α-Strahlenenergie benutzt (R = 3,7; 3,6 cm usw.). Bei der Umwandlung des Stickstoffes entstehen drei verschiedene Protonenreichweiten von 56, 81,5 und 101,5 mm Luftäquivalent. (Die angegebenen Reichweiten beziehen sich auf 0° und 760 mm Druck.) Es treten zwei verschiedene Typen von Gruppen auf. Gruppe B mit 81,5 mm Reich-



weite im Maximum weist bei variierender a-Energie verschiedene Reichweiten und unterschiedliche Teilchenzahlen auf. Die aus den verschiedenen Reichweiten errechenbaren Protonenenergien sind proportional der α-Strahlenergie. Es entsteht ein kontinuierliches Protonenspektrum. Die Energietönung der Gruppe B ergibt sich aus der maximal verwendeten α-Energie und der Reichweite von 81,5 mm zu $-1{,}24 \cdot 10^6$ eV.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Gruppen A und C, bei denen ein Resonanzeffekt auftritt. Bei variierender α-Energie bleibt Reichweite und Teilchenzahl konstant. Die Parallelverschiebung der Gruppe A (56 mm) ist durch die veränderliche Teilchenzahl der Gruppe B bedingt. Aus den bestimmten Reichweiten der Gruppen A und C ist auf ein Linienspektrum zu schließen.

Aus der Reichweite von 56 mm für die Gruppe A und aus dem Maximum der Anregungskurve, das bei $R_\alpha = 2{,}2$ cm liegt, resultiert eine Energietönung von $-1{,}02 \cdot 10^6$ eV. Die Energietönung der Gruppe C berechnet sich zu $-0{,}45 \cdot 10^6$ eV. bei einer Reichweite von 101,5 mm und $R_\alpha = 2{,}6$ cm.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß bei der Umwandlung des Stickstoffes drei energetisch verschiedene Protonenreichweiten von 56, 81,5 und 101,5 mm auftreten. Zwei Gruppen sprechen für einen Resonanzeffekt, während bei der Gruppe B ein normaler Anregungsprozeß stattfindet.

Halle a. S., Physikalisches Institut der Universität.

Horst Teichmann (Dresden), Zur Wirkungsweise von Zählrohr und gasgefüllter Photozelle.

Es sei mir gestattet, auf die Ähnlichkeit der physikalischen Voraussetzungen hinzuweisen, die der Wirkungsweise des Geiger-Müllerschen Zählrohres und neuerer, gasgefüllter Photozellen zugrunde liegen.

Zählrohr sowie die neueren, gasgefüllten Photozellen, die im Jahre 1931 unter der Bezeichnung Patinzellen in den Handel kamen, unterscheiden sich von ihren Vorläufern, dem Geigerschen Spitzenzähler bzw. den älteren, auf Elster und Geitel zurückgehenden Photozellen mit Gasfüllung insbesondere durch die um ein Vielfaches größere Stromausbeute.

Was die gasgefüllten Photozellen angeht, so läßt sich die Entwicklung jetzt gut überschauen. Hatte man bereits früher durch Arbeiten im Stoßionisationsgebiet die Stromausbeute gegenüber einer Vakuumzelle bei monoatomaren Zäsiumschichten verfünffachen können, so gelingt es jetzt durch Arbeiten mit einer Anodenspannung, die dicht unter der Einsatzspannung der selbständigen Glimmentladung liegt, eine Verzwanzigfachung der Vakuumemission herbeizuführen. Über die verschiedenen Wege, die zur Konstruktion einer gasgefüllten Photozelle beschritten sind, welche sicher und stabil in unmittelbarer Nähe der Einsatzspannung der selbständigen Glimmentladung arbeitet, hat P. Hatschek[1]) kürzlich zusammenfassend berichtet. Als erfolgreich hat sich der von A. Patin und seinen Mitarbeitern beschrittene Weg erwiesen. Es gelang diesen, eine Entladungsform, die der selbständigen Glimmentladung vorausgeht, zu stabilisieren, d. h. ein spontanes Übergehen derselben in andere Entladungsformen sicher auszuschließen. Es handelt sich dabei um die Ausnutzung einer Erscheinung, die unter der

1) P. Hatschek, Die Kinotechnik **15**, 399, 1933.

Bezeichnung „Vorglimmentladung" bekannt geworden ist, und die sich prinzipiell von der allgemein bekannten, selbständigen Glimmentladung dadurch unterscheidet, daß sie keine positive Säule besitzt und daher raumladungsfrei ist. Die Vorglimmentladung ist also eine Townsendentladung, und es wäre angebrachter gewesen, ihr den Namen Townsendglimmentladung zu geben, um von vornherein zum Ausdruck zu bringen, daß sie sich durch das Fehlen von Raumladungen grundsätzlich von der selbständigen, raumladungsbeschwerten Glimmentladung unterscheidet. Der Unterschied zwischen den beiden Glimmentladungsformen, der raumladungsbeschwerten Glimmentladung und der Townsendglimmentladung, ist auch rein visuell wahrnehmbar. Bei der Townsendglimmentladung ist lediglich die Anode mit einer Lichthaut bedeckt, weil allein dort die Elektronen die zur Anregung und Ionisation notwendige Energie erreichen. Die dabei entstehenden positiven Ionen werden auf ihrem Wege zur Kathode durch zahlreiche Zusammenstöße mit Gasmolekülen so stark abgebremst, daß ihre Energie im allgemeinen nicht ausreicht, um Elektronen aus der Kathode herauszuschlagen. Im allgemeinen kann sich also diese Entladungsform nicht von selbst aufrechterhalten. Sie ist unselbständig. Bei Steigerung der Spannung jedoch kann sie kurz vor dem Umklappen in die raumladungsbeschwerte Glimmentladung, also kurz vor Erreichung der Glimmspannung — so bezeichnet man üblicherweise die Einsatzspannung der raumladungsbeschwerten Glimmentladung —, selbständig werden. Darauf haben R. Seeliger und J. Schmeckel[1]) hingewiesen, die gezeigt haben, daß sich diese Entladungsformen kontinuierlich ineinander überführen lassen.

Der erste, der das anodische Glimmen der Townsendglimmentladung beobachtete und als neue Entladungsform erkannte, ist meines Wissens H. E. Watson[2]) gewesen. Ihm gelang es jedoch nicht, die Entladungsform zu stabilisieren und mit Sicherheit zu reproduzieren, d. h. er konnte ein spontanes Übergehen in die selbständige, raumladungsbeschwerte Glimmentladung nicht vermeiden. Die gleiche Erscheinung wurde über ein Jahrzehnt später von J. M. Schmierer[3]) in Glimmlampen wieder entdeckt. Eine richtige Deutung der Erscheinung konnte er nicht geben. Er wies aber schon darauf hin, daß die Elektrodengestaltung und Abstand für die Stabilisierung ausschlaggebend seien. Eine richtige Deutung der Erscheinung blieb R. Seeliger und J. Schmeckel (l. c.) vorbehalten. Eine später erschienene Arbeit von E. Salzwedel[1]) wies darauf hin, daß zur Stabilisierung der Townsendglimmentladung ein möglichst starkes Herabdrücken der Stromstärke erforderlich ist. Auch Salzwedel gelang es nicht, die Entladung längere Zeit stabil zu halten.

Für eine Verwendung der Townsendglimmentladung zur Verstärkung der photoelektrischen Elektronenemission in einer Photozelle, also bei niedrigem Gasdruck, war aber eine sichere Stabilisierung dieser Entladungsform Grundbedingung. Diese Stabilisierung gelang A. Patin[2]) durch geeignete Wahl von Aufbau und Anordnung der Elektrodenkonfiguration. Es stellte sich nämlich heraus, daß die Verwendung möglichst dünner und scharfkantiger Anoden das Auftreten des anodischen Glimmens begünstigt. Offenbar erfahren die Elektronen in unmittelbarer Nähe der Anode durch die starke Unsymmetrie des Feldes eine erheblichere Beschleunigung, so daß ihre Energie für eine Anregung bzw. Ionisation ausreicht. Der Vorschaltwiderstand verhindert das Anwachsen der Stromstärke, die, wie oben erwähnt wurde, nur kleine Werte annehmen darf. Er kann entweder als Vorschaltwiderstand in der üblichen Weise in den Stromkreis der Zelle eingeschaltet werden, oder aber man verlegt ihn unmittelbar in die Anode, die entweder mit einer schlechtleitenden Schicht, etwa einer Oxydhaut, überzogen wird, oder die aus Widerstandsdraht gefertigt ist. Je kleiner der Gasdruck, um so kleiner jene Stromstärke, welche nicht überschritten werden darf, um den Aufbau einer Raumladung zu verhindern. Diese Stromstärke beträgt z. B. beim Tonfilm bei einem maximalen Lichtstrom von etwa 18—20 Millilumen 1—2 Mikroampere. Sie kann mit dem Anodenwiderstand, der durch den entsprechend dünn gewählten Anodendrahtquerschnitt gegeben ist, in der Zelle selbst begrenzt werden. Es hat sich weiterhin gezeigt, daß ein Schrägstellen der Anode für die Wirksamkeit der Photozelle als Tonfilmzelle von Vorteil ist, und daß solche Zellen einen besonders kleinen Klirrfaktor haben[3]).

Was das Geiger-Müllersche Zählrohr betrifft, so ähnelt die Elektrodenkonfiguration durchaus derjenigen, die für die neuere gasgefüllte Photozelle entwickelt worden ist. Ein dünner Draht ist koaxial in einer Röhre angeordnet. Er ist mit einer schlechtleitenden

1) R. Seeliger u. J. Schmeckel, Physik. Zeitschr. **26**, 471, 1925.
2) H. E. Watson, Proc. of Cambridge Phil. Soc. **17**, 90, 1912.
3) J. M. Schmierer, Zeitschr. f. techn. Phys. **8**, 370, 1925.

1) E. Salzwedel, Ann. d. Phys. **82**, 305, 1927.
2) A. Patin, DRP. 588289 (vgl. auch P. Hatschek, l. c.).
3) P. Kotowski u. H. Lichte, E. N. T. **11**, 15, 1934.

Schicht überzogen (H. Geiger und W. Müller[1]), kann aber auch blank sein, wenn dafür ein hoher Vorschaltwiderstand in den Stromkreis eingeschaltet wird (H. Kniepkamp[2]). Besonders günstig ist es, wenn der dünne Draht als Anode benutzt wird. Der auffällige Parallelismus in den Voraussetzungen, unter denen beide Apparaturen arbeiten, legt den Schluß nahe, daß auch für die Wirkungsweise des Zählrohres das Arbeiten im Gebiet der Townsendglimmentladung verantwortlich zu machen ist.

Damit wird die alte, von Th. Wulf[3]) zuerst für den Spitzenzähler aufgestellte und später von J. Taylor[4]) auf das Zählrohr erweiterte Gasentladungshypothese gestützt. Die Analogie bestätigten auch voll und ganz Arbeiten von Werner Schulze[5]), der die Wirkungsweise des Zählrohres mittels der Townsendglimmentladung erklärt. Selbst mit einer kürzlich von C. Bosch[6]) mitgeteilten Beobachtung, daß nämlich in einem Zählrohr, das ganz aus Gold besteht und mit reinstem Helium gefüllt ist, „unter keinen Umständen" eine Auflösung der Entladung stattfindet, steht diese Auffassung nicht im Widerspruch, worauf W. Hanle[7]) bereits früher hingewiesen hat.

Die enge Verwandtschaft zwischen Zählrohr und neuerer gasgefüllter Photozelle geht am besten aus den Arbeiten B. Rajewskys[8]) hervor, der Zählrohre mit photoelektrisch empfindlichen Elektroden baute, und dem es auf diese Weise gelang, Lichtintensitäten bis zur Größenordnung von zwölf Lichtquanten noch nachzuweisen.

Wir müssen uns demnach die Wirkungsweise beider Apparaturen so vorstellen, daß durch die Fremdauslösung von Ladungsträgern — im Falle des Zählrohres durch Ionisation, im Falle der Photozelle durch Photoemission — eine Townsendglimmentladung so lange eingeleitet wird, wie Ladungsträger durch die Fremdauslösung freigemacht werden. Die Entladung reißt ab, sobald die Auslösung aufhört. Es ist dabei nicht von der Hand zu weisen, daß die Stromausbeute der Townsendglimmentladung noch dadurch verstärkt wird, daß sekundär durch die beim Glimmen erzeugten Lichtquanten Elektronen ausgelöst werden; im Zusammenhang mit dem Zählrohr haben W. Christoph und W. Hanle[1]) diese Erscheinung nachgewiesen, und die hohe Ausbeute der neueren gasgefüllten Photozellen wird ebenfalls mit der Belichtung der photoelektrisch empfindlichen Schicht durch die anodische Lichthaut in Zusammenhang gebracht (vgl. A. Patin, l. c.).

Zusammenfassung: Die Gegenüberstellung von Zählrohr und von gasgefüllter Photozelle und die dabei aufgedeckten Analogien führen zu einer einheitlichen Auffassung über die Wirkungsweise beider Apparaturen, die auf den Eigenschaften der Townsendglimmentladung beruht.

1) W. Christoph u. W. Hanle, Physik. Zeitschr. **34**, 641, 1933.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Mai 1934.

1) H. Geiger u. W. Müller, Physik. Zeitschr. **29**, 839, 1928.
2) Kniepkamp, Physik. Zeitschr. **30**, 237, 1929.
3) Th. Wulf, Physik. Zeitschr. **26**, 382, 1925.
4) J. Taylor, Proc. of Cambridge Phil. Soc. **24**, 251, 1928.
5) Werner Schulze, Zeitschr. f. Phys. **78**, 92, 1932.
6) C. Bosch, Ann. d. Phys. **19**, 65, 1934.
7) W. Hanle, Handb. d. chem. Physik, Bd. 6, II, S. 101.
8) B. Rajewsky, Physik. Zeitschr. **32**, 321, 1931; Ann. d. Phys. **20**, 13, 1934.

A. Szalay (Leipzig), Kompressibilität verdünnter Elektrolytlösungen.

Die ideale Kompressibilität ist das Verhältnis der relativen Volumenänderung zur Druckänderung im Grenzfalle der Druckänderung Null. β ist definiert durch die folgende Gleichung:

$$\beta_t = -\frac{dv}{v}\cdot\frac{1}{dp}.$$

β wird gewöhnlich in 1/Atm. angegeben. Die früheren Messungen wurden fast ausschließlich mit dem Piezometer ausgeführt. Dabei arbeitet man mit größeren Druckdifferenzen und erhält eigentlich die auf die folgende Weise definierte Kompressibilität:

$$\beta_t = \frac{1}{v_1}\cdot\frac{v_1 - v_2}{p_2 - p_1}.$$

Die Tatsache, daß β nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Drucke stark abhängig ist (mit zunehmendem Drucke abnimmt), bedeutet, daß die gemessenen Werte die ideale Kompressibilität nur annähern.

Die Kompressibilität des Wassers nimmt mit zunehmendem Drucke nach den Messungen von Bridgman[1]) von $49 \cdot 10^{-1}$ Atm^{-1} bei 1 Atm. bis etwa $10 \cdot 10^{-6}$ Atm^{-1} bei 10000 Atm. ab. Fig. 1 stellt nach seinen Messungen die relativen Volumina $\left(\frac{V}{V_0}\right)$ und die Kompressibilität (β) des Wassers in Abhängigkeit vom Drucke dar. Das Wasser ist oberhalb 10000 Atm. praktisch kaum mehr zusammendrückbar.

Es wurde in alten Arbeiten konstatiert, daß die Kompressibilität der Elektrolyte kleiner ist

1) Intern. Critical Tables **3**, 40.

als die des reinen Wassers[1][2]). Schon Schumann[3]) versuchte diese Tatsache so zu deuten, daß infolge der Ionenattraktionskräfte im elektrostatischen Felde des Ions ein zusätzlicher „Kohäsionsdruck" entsteht, wodurch auch die Kontraktion der Lösungen (Volumeneffekt) erklärt werden könnte.

Der Effekt ist klein, eine 0,1 *n*-Lösung eines einwertigen Salzes vermindert die Kompressibilität des Wassers um etwa 1 Proz. Heute müssen wir die Anforderung stellen, die Untersuchungen bei möglichst starker Verdünnung zu

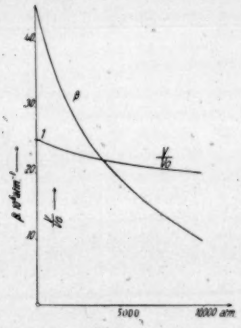


Fig. 1.

unternehmen, damit etwas gemessen wird, was von der gegenseitigen Beeinflussung der Ionen unabhängig ist. Die obenerwähnten Autoren arbeiteten bei hohen Konzentrationen.

Um eine Theorie der Erscheinungen aufzubauen, schien es angezeigt, neues experimentelles Material über die Kompressibilität von möglichst verdünnten Salzlösungen herbeizuschaffen. Da direkte piezometrische Messungen in diesem Grenzfalle ungeeignet sind (wegen der Kleinheit des Effektes), wurde eine neue experimentelle Möglichkeit ins Auge gefaßt[4]).

Die optische Beugungserscheinung an sehr kurzen Ultraschallwellen (Wellenlänge einige Zehntel Millimeter) in Flüssigkeiten, zuerst beobachtet von Debye und Sears[5])[6])[7])[8]), ermöglicht uns die sehr genaue Bestimmung der Wellenlänge und damit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Das Beugungsbild ist außer-

Fig. 2.

ordentlich intensiv, außerdem erhält man viel mehr Ordnungen als mit dem gewöhnlichen optischen Gitter mit der entsprechenden Gitterkonstante $d = \lambda$, wenn die Schallintensität genügend groß ist. Unter gewissen experimentellen Bedingungen erhält man 15–20 Ordnungen, und die Abbildung kann sehr scharf gemacht werden (Fig. 2).

Die Quarzplatte hatte eine Schwingungszahl von 5000 kHz und berührte das Wasser nur von der einen Seite, wodurch die Dämpfung nicht allzu hoch wurde (Fig. 3). Die Platte war fein versilbert und wurde mit einem 25-Watt-Kurzwellensender ($\lambda = 60$ m) mittels einer losen induktiven Kopplung erregt. Der Trog enthält

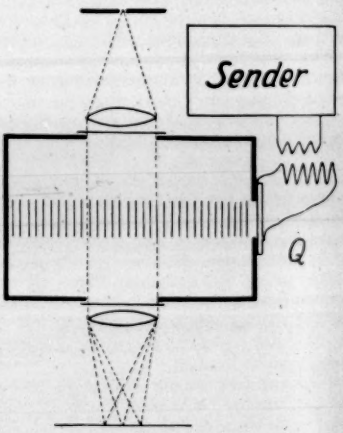


Fig. 3.

3000 cm³ Wasser; die hohe Wärmekapazität und die thermostatartige Ausbildung (ein Rührer) ermöglichten, die Temperatur während einer Messungsreihe bis auf 1–3 Hundertstel Grad

1) Roentgen u. Schneider, Wied. Ann. **29**, 165, 1886.
2) Pohl, Diss. Bonn 1906 (siehe Landolt-Börnstein).
3) Schumann, Wied. Ann. **31**, 14, 1887.
4) Falkenhagen, Elektrolyte, S. 122, Bemerkung, vorgeschlagen von Debye.
5) P. Debye u. F. W. Sears, Proc. Nat. Acad. Washington **18**, 409, 1932 (communicated April 23, 1932).
6) P. Debye, Physik. Zeitschr. **33**, 849, 1932.
7) P. Debye, Sächs. Akad., Math. Kl. **84**, 125, 1932.
8) R. Lucas et P. Biquard, C. R. **194**, 2132, 1932.

konstant zu halten. Im Interesse der Linienschärfe müssen wir stehende Wellen und damit lokale Erwärmungen möglichst vermeiden. Trotzdem der durchgehende Lichtstrahl bis auf einen Querschnitt von 0,5 cm² abgeblendet wurde, war die Expositionszeit nur eine Minute; als Lichtquelle diente eine „End-on"-Quecksilberlampe mit einem Zeissfilter für die grüne Linie. Die verwendeten Agfa-Isochromplatten haben in diesem Gebiete eine hohe Empfindlichkeit. Der Abstand der zwei Beugungsbilder der fünften Ordnung war etwa 4 cm. Die Ausmessung dieses Abstandes war infolge der scharfen Abbildung bis auf 2–3 Tausendstel Millimeter möglich. Es ergab sich dadurch eine Genauigkeit von 10^{-4}. Die Ionenkonzentration wurde von 0 bis etwa $2N/10$ in vier Stufen variiert, die vier Beugungsbilder auf die gleiche Platte übereinander gebracht. Die erste Aufnahme geschah immer mit destilliertem Wasser, die drei weiteren nach Zugabe der nötigen Menge einer konzentrierten Elektrolytlösung. Die Frequenz und die Temperatur blieben während einer Messungsreihe (etwa 8 Minuten) genügend konstant. Da der Effekt auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit bei diesen Ionenkonzentrationen sehr gering ist (kleiner als 1 Proz.), gibt uns das Verhältnis der gemessenen Linienabstände gleich die relative Änderung der Schallgeschwindigkeit wieder.

Die relative Änderung der Kompressibilität läßt sich mit Hilfe der Newtonschen Formel berechnen:

$$c^2 = \frac{1}{\beta \cdot s}$$

(β = Kompressibilität, definiert durch $\beta = -\frac{dv}{v} \cdot \frac{1}{dp}$, s = spezifisches Gewicht, c = Schallgeschwindigkeit).

Aus dieser Gleichung folgt bei kleinen Änderungen die Beziehung

$$-\frac{\Delta\beta}{\beta} = 2\frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta s}{s},$$

welche im folgenden für die numerischen Rechnungen benützt wurde.

Der Vorteil dieser Methode gegenüber der piezometrischen ist außer der höheren Genauigkeit, welche eine kleine Ionenkonzentration erlaubt, die Tatsache, daß hier mit kleinen Drucken gearbeitet wird (β ist sehr stark druckabhängig). Eine Messungsreihe gibt uns gleich den reinen Effekt der Ionen auf das Wasser bei gleichem Druck und gleicher Temperatur wieder. Die Temperatur war bei den verschiedenen Messungsreihen zwischen 25° und 30° C. Gemessen wird eigentlich die adiabatische Kompressibilität. Nach einer thermodynamischen Formel kann hieraus auf die isotherme Kompressibilität geschlossen werden. Bei Wasser ist die Differenz sehr klein, nur etwa 0,6 Proz.

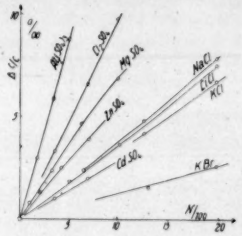


Fig. 4.

Fig. 4 stellt die relative Veränderung der Schallgeschwindigkeit in Promille als Funktion der Konzentration dar. Man sieht, daß der Effekt mit der Konzentration linear ansteigt. Die Schallgeschwindigkeit nimmt mit der Konzentration zu, trotzdem das Zunehmen der Dichte der Lösung den entgegengesetzten Effekt verursachen würde. Der Effekt ist auch bei Salzen von gleichem Typ ganz verschieden (z. B. *NaCl* und *KBr*). Die relative Änderung der Dichte verhält sich nämlich gleichzeitig sehr individuell.

Wenn wir nun aus den beiden Größen $\frac{\Delta c}{c}$ und $\frac{\Delta s}{s}$ mit Hilfe der Newtonschen Formel den Effekt auf die Kompressibilität allein berechnen, kommen wir zu einem sehr einfachen Bilde.

Die folgende Tabelle gibt die auf $N/10$-Lösungen berechneten Ergebnisse wieder. Die relativen Änderungen sind in Promille angegeben. Der Effekt der Ionen auf die Kompressibilität zeigt demnach folgende Gesetzmäßigkeiten:

Die Kompressibilität nimmt mit zunehmender Konzentration proportional ab.

Ionen mit gleicher Ladung haben ungefähr den gleichen Effekt[1]), d. h. der Effekt hängt hauptsächlich nur von der Ionenladung, aber sehr wenig vom Ionenradius ab.

Der Effekt steigt bei mehrwertigen Ionen mehr als linear, jedoch weniger als quadratisch mit der Wertigkeit an.

Wie aus der umstehenden Tabelle ersichtlich, weicht *LiCl* verhältnismäßig stärker ab (der Effekt ist um 10 Proz. kleiner als der Mittelwert der anderen einwertigen). Das hängt scheinbar mit der besonderen Stellung des Lithiumions im

1) Bemerkung: Bei anderen Effekten der Ionen sind die Unterschiede meistens viel größer.

$N/10$	‰		
	$\frac{\Delta c}{c}$	$\frac{\Delta s}{s}$	$\frac{\Delta \beta}{\beta}$
KBr	1,28	8,5	11,1
KCl	3,38	4,8	11,6
$NaCl$	3,9	4,2	12,0
$LiCl$	3,7	2,6	10,0
$MgSO_4$	7,4	13,1	27,9
$ZnSO_4$	6,3	16,3	28,9
$CdSO_4$	2,9	20,4[1])	26,2
$Al_2(SO_4)_3$ ..	17,4	30,0[1])	64,8

1) Werte extrapol. (siehe unten).

periodischen System zusammen. Die gemessenen einwertigen Ionen geben für den Effekt den Mittelwert von etwa 11,2 Promille. Die drei gemessenen zwei-zweiwertigen geben den Mittelwert von 27,6 Promille. Zweiwertige Ionen haben also einen um etwa 2,4mal größeren Effekt als einwertige. Die maximalen Fehler der berechneten Kompressibilitätswerte sind etwa 5 Proz., weil in manchen Fällen ($CdSO_4$, KBr) die gemessene Änderung der Schallgeschwindigkeit klein, dagegen die Dichteänderung verhältnismäßig groß ist. Die Werte der Dichte sind aus Tabellen entnommen. Die Daten mußten manchmal auf diese kleinen Konzentrationen extrapoliert und auf die Messungstemperatur reduziert werden [wie in den durch [1]) hervorgehobenen Fällen, siehe Tabelle]. Das letztere ist mit einer gewissen Ungenauigkeit verknüpft, da die Ausdehnungskoeffizienten der Elektrolyte von denen des Wassers wesentlich verschieden und stark konzentrationsabhängig sind. Die Genauigkeit ist trotz der starken Verdünnung noch völlig ausreichend, um die oben erwähnten Gesetzmäßigkeiten feststellen zu können.

Die Erklärung der Ergebnisse.

Die Abnahme der Kompressibilität wurde schon von den erwähnten Autoren festgestellt, und schon Schumann spricht von einem Kontraktionsdruck. Die Kompressibilität des Wassers nimmt mit zunehmendem Druck ab, das Wasser wird also bei größerer Dichte weniger zusammendrückbar. In der Umgebung des Ions treten Kohäsionskräfte auf, die eine Kontraktion des Wassers verursachen. Das Wasser steht also im elektrischen Felde des Ions unter einem zusätzlichen „elektrostatischen Druck", der nach einigen Berechnungen, die Prof. Debye mir zur Verfügung stellte, die Größenordnung von 10000 Atm. erreichen kann. Diese Tatsache zieht im Durchschnitt eine Verminderung der gemessenen Kompressibilität nach sich.

Daß der Effekt mit der Konzentration linear proportional ist, ist eine natürliche Folge der Tatsache, daß der Effekt in erster Linie auf der Wechselwirkung zwischen dem Ion und dem unmittelbar umgebenden Wasser beruht.

Bei den gemessenen Konzentrationen (etwa $N/10$) enthält die Lösung immer noch 250 Wassermoleküle pro Ion.

Für die Abhängigkeit des Effektes von der Ionenladung ergibt die Debyesche Theorie in erster Näherung das Ergebnis, daß der Effekt mit der 3/2-Potenz der Ionenladung proportional sein muß. Ein zweiwertiges Ion sollte also einen um etwa 2,8mal größeren Effekt haben als ein einwertiges Ion. Das Experiment ergab den Faktor 2,4. $Al_2(SO_4)_3$ sollte einen um etwa 9mal größeren Effekt haben, das Experiment ergab den 6fachen Effekt.

Nach einer persönlichen Mitteilung von Prof. Debye kann man das Auftreten der 3/2-Potenz auf Grund folgender Dimensionsbetrachtung begründen: Es sei vorausgesetzt, daß

a) der Effekt proportional der in Kubikzentimeter vorhandenen Ionenzahl (n) ist und daß
b) der Ionenradius in der Formel nicht vorkommt.

Setzt man dann an

$$\beta = \beta_0 (1 - \alpha n)$$

als experimentell beobachtete Tatsache, so kann α nunmehr von der Ionenladung, von den dielektrischen Eigenschaften des Wassers und von der Veränderlichkeit der Kompressibilität mit dem Drucke abhängen. Die elektrischen Eigenschaften werden durch die dimensionslose Dielektrizitätskonstante charakterisiert. Zur Kennzeichnung der Veränderlichkeit der Kompressibilität (siehe Fig. 1) ist die Einführung eines charakteristischen Druckes P nötig. Nun hat e^2 die Dimension $g \cdot cm^3 \cdot sec^{-2}$, der charakteristische Druck P hat die Dimension $g \cdot cm^{-1} \cdot sec^{-2}$. Da das Produkt $\alpha \cdot n$ dimensionslos sein muß, hat α die Dimension cm^3. Es muß demnach

$$\alpha = A \left(\frac{e^2}{P}\right)^{3/4}$$

sein, wobei A ein reiner Zahlenfaktor ist. Dieses Resultat (3/2-Gesetz) ist unabhängig davon, mit welcher Funktion oder Reihe wir die Bridgmanschen Meßergebnisse (Fig. 1) für die Kompressibilität als Funktion des Druckes darstellen. Nur der Zahlenfaktor A und der charakteristische Druck P sind davon abhängig. Die mit verschiedenen Näherungsformeln ausgeführten Berechnungen geben auch die Größenordnung des Effektes sehr gut wieder.

Zusammenfassung.

Es wurden mit Hilfe der Debye-Searsschen optischen Beugungserscheinungen an Ultraschallwellen Messungen ausgeführt, die ein lineares Ansteigen der Schallgeschwindigkeit mit der Ionenkonzentration in Wasser konstatierten. Aus diesem Effekt wurde mit Hilfe der Newtonschen Formel der Effekt auf die Kompressibilität berechnet.

Es ergab sich das folgende Resultat:

a) Die Kompressibilität nimmt mit zunehmender Konzentration linear ab.
b) Ionen mit gleicher Ladung haben ungefähr den gleichen Effekt.
c) Der Effekt steigt bei mehrwertigen Ionen mehr als linear, jedoch weniger als quadratisch an.

Die von Debye stammende, noch nicht publizierte Theorie gibt das Vorzeichen, die Linearität und die Größenordnung des Effektes sehr gut wieder. Daß der Effekt mit der 3/2-Potenz der Ionenladung ansteigen soll, zeigt nicht nur die exakte Theorie, sondern schon die oben mitgeteilte, ebenfalls von Debye stammende, einfache Dimensionsbetrachtung.

Ich möchte Herrn Prof. Dr. P. Debye für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für sein ständiges Interesse meinen wärmsten Dank aussprechen.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität.

Adolf Smekal (Halle a. S.), Adsorptiver Einbau und Mischkristallbildung.

§ 1. Zur makroskopischen Mischbarkeit fester Stoffe. Die Frage, unter welchen Bedingungen zwei Stoffe miteinander Mischkristalle bilden, hat bisher kaum mehr als eine äußerliche Beantwortung erfahren können. Grimm hat für das vorliegende Erfahrungsmaterial gezeigt, daß die Gleichheit von chemischem Bautypus und Gitterstruktur der Stoffe sowie ein gewisser Ähnlichkeitsgrad bezüglich der Gitterabmessungen für die meisten Fälle makroskopischer Mischbarkeit kennzeichnend sind[1]). Indes gibt es Stoffpaare, die diesen Bedingungen genügen und trotzdem keine Mischkristalle aufweisen. Unbefriedigend erscheint ferner die Forderung eines gewissen Ähnlichkeitsgrades der Gitterabmessungen bei Stoffpaaren, wo nur teilweise Mischbarkeit besteht, also eine Mischungslücke vorhanden ist. Vermutlich entspricht dies sogar dem allgemeinsten Falle: in beliebig tiefen Temperaturen dürften Mischungslücken bei sämtlichen Mischkristallreihen auftreten. Im allgemeinen besitzt ein Stoffpaar für eine bestimmte Temperatur demnach zwei verschiedene Sättigungskonzentrationen von Mischkristallen, zu deren Kennzeichnung ein bestimmter Ähnlichkeitsgrad der Gitterabmessungen der reinen Komponenten nicht ausreicht.

Die Kennzeichnung eines Mischkristallsystems durch einen derartigen Ähnlichkeitsgrad erscheint nur sinnvoll, wenn sie auf die Temperaturgebiete lückenloser Mischbarkeit bezogen wird. Ein Verschwinden der Mischungslücken in höheren Temperaturen ist andererseits keineswegs bei allen mischungsfähigen Stoffpaaren gefunden worden. Es bleibt aber denkbar, daß die Schließung einer Mischungslücke eine bestimmte Annäherung der Gitterkonstanten der reinen Stoffe für ein bestimmtes Temperaturgebiet zur Vorbedingung besitzt.

Wir haben diese Verhältnisse am Beispiel des Mischkristallsystems *NaCl-KCl* genauer beurteilen zu lernen vermocht, das oberhalb 500° C lückenlose Mischbarkeit, unterhalb dagegen eine breite Mischungslücke besitzt. Herr W. Reck hat die Wärmeausdehnung der Alkalihalogenide von −190° C bis zur Nachbarschaft der Schmelzpunkte röntgenographisch bestimmt[1]), so daß die Gitterkonstanten von *NaCl* und *KCl* miteinander für alle Temperaturen verglichen werden können. Es hat sich dabei ergeben, daß die bedeutende Verschiedenheit dieser Gitterkonstanten für Zimmertemperatur durch die Wärmeausdehnung mit steigender Temperatur nicht verringert wird.

Der entscheidende Faktor für den Eintritt der lückenlosen Mischbarkeit ist für unser Beispiel demnach in den Energieverhältnissen zu erblicken, nicht in einer zahlenmäßigen Annäherung der Gitterabmessungen. Der thermische Energieinhalt des Mischkristalls stellt hierbei nur einen verhältnismäßig geringfügigen Posten dar, trotzdem ihm letztlich die ausschlaggebende Rolle zufällt. Einflußreicher sind die Gitterkräfte der Bausteine des Mischkristalls. Da die Gitterkräfte verschiedener Ionenbausteine desto ähnlicher werden, je ähnlicher die letzteren nach Bau und Größe sind, kommt es bei der gegenseitigen Mischbarkeit von Alkalihalogeniden primär nur auf die Ähnlichkeit der Ionengrößen an, die erst sekundär eine Ähnlichkeit der Gitterabstände zur Folge hat. In der Tat

1) Vgl. z. B. H. G. Grimm u. H. Wolff, Atombau und Chemie, Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. XXIV/2, Kap. 6, Ziff. 80ff., 1933.

1) Herr Reck ist leider durch die Folgen eines Unfalles daran gehindert worden, seinen angekündigten Gauvereinsvortrag zu halten und zu veröffentlichen.

stimmen die Gitterabstände von NaJ und $RbCl$ miteinander nahe überein (3,23 und 3,27 Å), wegen der großen Verschiedenheiten der beiden Alkali- und der beiden Halogenionen kommt es aber nicht zu Mischkristallbildung, sondern zu der Umsetzung zu dem stabilen Salzpaar $NaCl + RbJ$, das keine Mischbarkeit besitzt. Die Bevorzugung der Ionengröße bestätigt sich ferner bei der Mischkristallbildung von Alkalihalogeniden mit Silber- und Thallohalogeniden, wie etwa bei der lückenlosen Mischkristallreihe $NaCl + AgCl$.

Es ist daraufhin anzunehmen, daß auch bei ganz andersartigen Mischkristallsystemen die meist vorhandene Ähnlichkeit der Gitterabmessungen als Sekundärfolge energetischer Bedingungen aufzufassen ist. Eine primäre Rolle mag der Ähnlichkeit von Gitterabständen dagegen für die Erscheinungen der gegenseitigen orientierten Ausscheidung und isomorphen Fortwachsung zweier Stoffe zukommen, die tatsächlich auch für nichtmischbare Substanzen vielfach beobachtet sind.

§ 2. Einbau geringster Fremdstoffmengen. Die Mischkristallbildung zweier Stoffe kann bei makroskopischen Konzentrationsverhältnissen ohne besondere Schwierigkeit durch röntgenographischen Nachweis eines einheitlichen Kristallgitters sichergestellt werden. Ist dagegen die eine Komponente nur in äußerst geringer Menge vorhanden, dann wird das röntgenographische Verfahren hinfällig und die Natur des Einbaues in den Kristall bleibt vorerst ungewiß. Daß überhaupt ein Eintritt irgendwelcher Fremdstoffe in makroskopische Einkristalle stattfindet, kann naturgemäß noch nicht als Kennzeichen für Mischkristallbildung angesehen werden, selbst wenn von vornherein mit molekulardisperser Verteilung im Kristall gerechnet werden darf. Die quantitativ außerordentlich verschiedene Einwirkung kleinster Mengen eingebauter Fremdstoffe auf die strukturempfindlichen Kristalleigenschaften legt vielmehr die Erwartung nahe, daß dies mit einem Unterschied von mischkristallartiger und nichtmischkristallartiger Fremdstoffaufnahme durch die Kristalle zusammenhängt.

Es ist das Ziel der folgenden Ausführungen, die eindeutige Unterscheidung dieser beiden Möglichkeiten herbeizuführen. Die erhaltenen Kriterien sind grundsätzlich auf beliebige Stoffe anwendbar, doch soll ihre genauere Besprechung auf Ionenkristalle beschränkt bleiben, weil wir daran auch ihre experimentelle Durchführung vorgenommen haben. Wir beschränken uns ferner ausdrücklich auf molekulardispersen Einbau der Fremdstoffe, als die für unsere Aufgabe wesentliche Grunderscheinung. Von einer besonderen Erörterung des Einflusses von Fremdstoffen auf das Kristallwachstum soll hierbei abgesehen werden, da dies bereits bei früherer Gelegenheit behandelt wurde[1]) und da keineswegs jede derartige Beeinflussung mit einem Eintritt des Fremdstoffes in den Kristall verbunden zu sein braucht. Vom Vorgang des Kristallwachstums übernehmen wir nur die Ausdrucksweise, daß im Falle nichtmischkristallartiger Einlagerung ein „adsorptiver Einbau" vorliege, da die Adsorbierbarkeit der Fremdstoffmoleküle durch Wachstumsstellen des Kristalls für das Zustandekommen des Einbaues offenbar wesentlich ist.

Damit ist zugleich eine allgemeine Gesetzmäßigkeit dafür angegeben, welche Stoffe überhaupt in einen wachsenden Kristall einzutreten vermögen. Sie ist keineswegs trivial, da die Adsorbierbarkeit von der Natur der beteiligten Stoffe und ihren Aggregatzuständen sowie von der Temperatur abhängt. Für den Sonderfall der Kristallisation aus wässerigen Lösungen haben Fajans und Hahn bestimmte „Regeln" für den Einbau kleinster Fremdstoffmengen angegeben, die den Kreis der in Frage kommenden Stoffe näher abgrenzen. Für einen zweiten, übersichtlicheren Sonderfall, nämlich die Kristallisation aus der Schmelze, dürfte die Mischbarkeit beider Komponenten im flüssigen Zustande als notwendige und vielleicht auch hinreichende Bedingung für den Einbau geringster Fremdstoffmengen anzusprechen sein.

§ 3. Unterscheidungsmerkmale für die Natur der Fremdstoffeinlagerung. Die Unterscheidung zwischen „adsorptivem" und mischkristallartigem Einbau muß für geringste Fremdstoffmengen an den Zustand des einzelnen Fremdatoms im Kristall anknüpfen. Die einseitige, adsorptive und die allseitige, mischkristallartige Beeinflussung des Atoms durch das Kristallgitter bewirken ganz allgemein eine nach Schärfe und Symmetrieeigenschaften verschiedene Veränderung der Elektronenterme des Atomsystems. Da durch mischkristallartige Einlagerung keine Lücke im Kristallgitter entsteht, werden die Elektronenterme der Fremdatome wie jene der übrigen Gitterbausteine unter dem Einfluß des dreifach periodischen Gitterpotentials verschoben und verbreitert zu den durchlaufenden „erlaubten" Energiebändern des Kristallgitters, die Elektronenbindung hört auf, im einzelnen Fremdatom lokalisierbar zu sein. Demgegenüber ist der Ort eines adsorptiv eingelagerten Fremdatoms als Lücke im Kristallgitter aufzufassen, und die Elektronenterme des Atoms

1) A. Smekal, Strukturempfindliche Eigenschaften der Kristalle, Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. XXIV/2, Kap. 5, Ziff. 9, 1933.

bleiben im wesentlichen scharf, ähnlich wie bei den Bausteinen einer freien Oberfläche des Kristallgitters.

Aus dem Gesagten ergeben sich zwei selbständige Unterscheidungsmerkmale des adsorptiven und des mischkristallartigen Fremdstoffeinbaues: lokalisierbare oder nichtlokalisierbare Elektronenbindung in den Fremdatomen und Lückenbildung oder Lückenlosigkeit des Kristallgitters in der Nachbarschaft der Fremdatome.

§ 4. Fremdstoffeinbau in Salzkristallen. An Alkalihalogenidkristallen mit Fremdstoffeinbau können beide Kriterien auf Grund der Ergebnisse prinzipiell einfacher Absorptionsmessungen im ultravioletten Spektrum der Elektronenübergänge angewendet werden. Da die saubere Abtrennung der ultravioletten Absorptionsanteile einer etwaigen Lückenbildung im Kristallgitter praktisch ziemlich mühsam sein dürfte, haben wir dafür den weniger direkten, aber äußerst empfindlichen Weg der photochemischen Bestimmung der Lückenbildung benutzt. Die bekannte Gelbfärbung des Steinsalzes nach Bestrahlung mit Luftultraviolett entspricht ja einer Ausscheidung färbender Natriumatome an Kristallbaufehlern[1]), die eine photochemische Abtrennung lokalisiert gebundener Elektronen zur Voraussetzung hat. Eine etwaige Zunahme der Färbbarkeit des Kristalls entspricht demnach einer Zunahme lokalisierter Elektronenbindungen und kann wiederum durch Absorptionsmessungen, diesmal an der im Sichtbaren gelegenen Färbungsbande, festgestellt werden.

Die erforderlichen Messungsergebnisse liegen zum Teil in bereits vor mehreren Jahren veröffentlichten Arbeiten der Pohlschen Schule[2]) vor, zum Teil wurden sie durch Herrn Rudolf Hoffmann in meinem Institute bestimmt[3]). Sie betreffen den Einbau folgender Stoffe in synthetische, aus dem Schmelzflusse gezogene Steinsalzkristalle: KCl, $CuCl$, $AgCl$, $TlCl$, $SrCl_2$, $PbCl_2$ und $NaNO_3$. Von diesen Stoffen bilden KCl und $AgCl$ mit Steinsalz für größere Konzentrationen makroskopisch und röntgenographisch[4]) sichergestellte Mischkristallsysteme (§ 1). Es hat sich gezeigt, daß drei verschiedene Einbautypen zu unterscheiden sind:

1. Rein mischkristallartiger Einbau besteht für KCl; eine Lückenbildung wird hier durch die unveränderte Färbbarkeit der Kristalle mit KCl-Gehalt ausgeschlossen.

2. Rein adsorptiver Einbau ist für $SrCl_2$ anzunehmen, wo eine systematische Zunahme der Lückenbildung mit zunehmender $SrCl_2$-Menge nachgewiesen ist, ohne jedes Anzeichen für Mischkristallbildung.

3. Gleichzeitig adsorptiver und mischkristallartiger Einbau besteht für $AgCl$. Für geringste $AgCl$-Zusätze ist adsorptiver Einbau stark bevorzugt, größere $AgCl$-Mengen treten dagegen in das Kristallgitter ein. Der adsorptive Einbau ist durch schmale Absorptionsbanden gekennzeichnet, deren Höhe mit der Einbaumenge zunimmt, während Lage und Halbwertsbreite unverändert bleiben, ferner ist eine starke Zunahme der Lückenbildung mit dem $AgCl$-Gehalt nachgewiesen. Die Lokalisiertheit der Elektronenbindung folgt aus der Unveränderlichkeit der Bandenlage und Halbwertsbreite, besonders eindrucksvoll aber aus der schon vor längerer Zeit von Fromherz gemachten Feststellung der weitgehenden Übereinstimmung mit den Absorptionsbanden von $AgCl$ in konzentrierten Kochsalzlösungen[1]). Als Träger der Banden ist mit Fromherz ein komplexes $AgCl$-Ion ($AgCl_2^-$?) anzusprechen, das somit adsorptiv in den Kristall eingebaut wird und dementsprechend auch nur in sehr geringen Konzentrationen (etwa bis 10^{-4}) auftritt. Der Einbau des übrigen $AgCl$ ist optisch und makroskopisch als mischkristallartig gekennzeichnet, wobei jedenfalls normale Ag^+- und Cl^--Ionen im Kristallgitter vorhanden sind.

Für die übrigen Zusatzstoffe $CuCl$, $TlCl$, $PbCl_2$, $NaNO_3$ bestehen Absorptionsbanden und Zunahme der Lückenbildung wie für den adsorptiven Einbau der $AgCl$-Komplexionen. Bei $CuCl$, $TlCl$ und $PbCl_2$ sind die Banden von Fromherz auch wiederum an Lösungen dieser Zusatzstoffe in konzentrierten Kochsalzlösungen erhalten und entsprechenden Komplexanionen zugeordnet worden. Auch diese Komplexionen sind daher adsorptiv in den Kristall eingebaut[2]). Ob daneben Mischkristallbildung wie bei $AgCl$ vorkommt, ist vorläufig noch unbekannt, wegen der geringen Aufnahmefähigkeit der Kristalle zumindest für $PbCl_2$ unwahrscheinlich.

§ 5. Besprechung der Versuchsergebnisse. Für die Kristallisation aus wässerigen

1) A. Smekal, a. a. O., Ziff. 11, sowie Physik. Zeitschr. 33, 204, 1932.

2) Vgl. die Literaturangaben im Handbuch der Physik, Bd. XXIV/2, Kap. 5, Ziff. 11 D, S. 851, Anm. 3, sowie A. Smakula, Gött. Nachr., S. 110, 1929.

3) R. Hoffmann, erscheint in der Zeitschr. f. Phys. 1934.

4) Versuche von W. Reck, vgl. § 1.

1) H. Fromherz u. W. Menschick, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **3**, 1, 1929; H. Fromherz, Zeitschr. f. Phys. **68**, 233, 1931.

2) Für $PbCl_2$-Einbau konnte W. Metag, Zeitschr. f. Phys. **78**, 363, 1932, Fig. 7, nichtmischkristallartigen Einbau auch durch makroskopische Veränderungen der Festigkeitseigenschaften nach Erhitzung über den eutektischen Schmelzpunkt des Systems $NaCl + PbCl_2$ nachweisen.

Lösungen wurde eine Unterscheidung von mischkristallartigem und nichtmischkristallartigem Einbau von Fremdstoffen bereits von Hahn und Mitarbeitern mittels der radioaktiven Indikatorenmethode versucht[1]). Ein direkter Vergleich der beiderseitigen Ergebnisse kommt nur für den Einbau von $PbCl_2$ in Steinsalz in Betracht, der von Hahn und Käding als echte Mischkristallbildung aufgefaßt wird[2]). Nach dem oben [§ 2] Bemerkten ist es von vornherein nicht auszuschließen, daß die Verschiedenheit der Kristallisationsbedingungen Unterschiede hinsichtlich einer adsorptiven Einbaukomponente zur Folge hat. Hahn und Käding haben ihre Behauptung der Mischkristallnatur des *Pb*-Einbaues in Steinsalz im wesentlichen auf den negativen Ausfall gewisser Versuche über Adsorptionsverdrängung gegründet und daraufhin ihre übrigen Feststellungen im gleichen Sinne zu interpretieren versucht. Bei unabhängiger Betrachtung der letzteren zeigt sich jedoch, daß nicht nur Belege für eine Lückenbildung durch den *Pb*-Einbau vorhanden sind[3]), sondern auch makroskopische Anhaltspunkte für nichtmischkristallartige Einlagerung[4]), endlich daß negative Versuche über Adsorptionsverdrängung nicht schlüssig sind[5]). Es liegt also auch hier zweifellos nichtmischkristallartiger *Pb*-Einbau vor; ob daneben wie beim Einbau von *Pb* in *KCl* auch Mischkristallbildung eintritt und wie groß ihr Anteil am gesamten *Pb*-Einbau ist, bleibt vorerst unentschieden.

Die Bedeutung der berichteten Ergebnisse liegt in dem erstmaligen Nachweis dafür, daß eine sichere Unterscheidung adsorptiver und mischkristallartiger Einlagerung aus der Schmelze auch für sehr geringe Fremdstoffmengen (10^{-6} bis 10^{-4}) auf spektroskopischem Wege möglich ist, und daß beide Einbauarten gleichzeitig nebeneinander vorkommen können. Für die Probleme der Mischkristallbildung bedeutet dies eine Erweiterungsmöglichkeit des Tatsachenmaterials bis zu geringsten Mischbarkeiten. Die Kennzeichnung des nichtmischkristallartigen Fremdstoffeinbaues ist für die Beeinflußbarkeit der strukturempfindlichen Kristalleigenschaften von Wichtigkeit; da hierzu Fremdstoffeinbau mit Lückenbildung erforderlich ist, wird es verständlich, wieso derartige Beeinflussungen auch bei Mischkristallsystemen beobachtet werden konnten. Als praktische Anwendung sei erwähnt, daß die Phosphoreszenzfähigkeit der Alkalihalogenidphosphore mit Zusätzen von $CuCl$, $AgCl$, $TlCl$, $PbCl_2$ nunmehr eindeutig auf nichtmischkristallartigen Fremdstoffeinbau zurückführbar ist, wie bereits durch die Phosphoreszenzeigenschaften an sich nahegelegt war und nunmehr auch für sämtliche Lenardphosphore behauptet werden darf. Eine weitere, für die Technik wichtige Erkenntnis ist, daß die besondere härtende Wirkung geringer Fremdstoffzusätze[1]) auch bei gewissen metallischen Mischkristallsystemen mit nichtmischkristallartigem Fremdstoffeinbau zusammenhängen kann.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich auch hier für Förderung unserer experimentellen Arbeiten.

1) O. Hahn, Berl. Ber., S. 547, 1930; Zeitschr. f. Krist. **87**, 387, 1934.
2) O. Hahn, a. a. O.; H. Käding, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **162**, 174, 1932.
3) Vgl. die experimentellen Angaben bei O. Hahn u. H.-J. Born, Naturwiss. **22**, 137, 1934.
4) Vgl. O. Hahn, Zeitschr. f. Krist., a. a. O., Fig. 3.
5) Eine genauere Besprechung der Einzelheiten soll demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden.

1) Vgl. dazu die entsprechenden Untersuchungen an Steinsalzkristallen mit Fremdzusätzen von A. Edner, Zeitschr. f. Phys. **73**, 623, 1932; H. Schönfeld, ebenda **75**, 442, 1932; W. Metag, ebenda **78**, 363, 1932; W. Klemm, ebenda 1934.

Halle a. S., Institut für theoretische Physik.

Horst Guido Müller (Halle a. S.) Zur Natur der Rekristallisationsvorgänge.

Wenn der Vorgang der Kristallisation im festen Zustand erfolgt, spricht man von Rekristallisation. Die Neubildung von Kristallkörnern aus plastisch verformtem Kristallmaterial in höheren Temperaturen wurde namentlich bei Metallen ausführlich untersucht. Trotzdem sind die Grundvorgänge der Rekristallisationserscheinungen noch kaum geklärt. Die Wachstumsgeschwindigkeit der neugebildeten Kristallkörner nimmt bei den Metallen im allgemeinen mit der Zeit ab, wodurch eine zahlenmäßige Kennzeichnung des Kornwachstums bisher verhindert worden ist. Diese zeitliche Abnahme beruht voraussichtlich auf einer Behinderung des Kristallisationsvorgangs durch chemische Beimengungen, sowie durch die sog. thermische „Erholung" des Kristallmaterials. Bei reinstem Aluminium[1]) und an natürlichen Steinsalzkristallen[2]) wurden von der Zeit näherungsweise unabhängige Rekristallisationsgeschwindigkeiten beobachtet, so daß die erwähnten Schwierigkeiten hier fortfallen. Die nachfolgend geschilderten Versuche wurden an reinsten synthetischen Steinsalzkristallen, sowie frei aufgewachsenen natürlichen Kristallen angestellt, an denen

1) R. Karnop u. G. Sachs, Zeitschr. f. Phys. **60**, 464, 1930.
2) K. Przibram, Zeitschr. f. Phys. **67**, 89, 1931.

tatsächlich in allen Fällen zeitunabhängige Rekristallisationsgeschwindigkeiten gefunden wurden. Wir haben diese zunächst im Temperaturbereich von 270° bis 790° C quantitativ bestimmt, um zum erstenmal die allgemeine Temperaturabhängigkeit der Erscheinung festzulegen.

Die zur Untersuchung gelangenden Kristalle waren Würfelspaltkörper von übereinstimmender Größe, die bei bestimmten Temperaturen durch bestimmte Drucke senkrecht zur Würfelebene plastisch verformt wurden. Bei den gewählten Rekristallisationstemperaturen wurden die Kristalle mit 350facher Vergrößerung im durchfallenden Licht mikroskopisch beobachtet und die Verschiebungsgeschwindigkeit der Grenze zwischen altem und neuem Kristallkorn gemessen, was für die Richtung senkrecht zur Würfelebene des neuen Kornes mit einer Genauigkeit bis zu 4 Proz. möglich war. Die Grenzlinie war an einer Verschiedenheit der Lichtdurchlässigkeit des alten und des neuen Korns zu verfolgen, in hohen Temperaturen auch dadurch, daß die abweichende Orientierung des neuen Kornes an der Entstehung deutlich veränderter oberflächlicher Verdampfungsfiguren kenntlich ist. Die Grenzenverschiebung erfolgt in höheren Temperaturen genau genommen nicht stetig, sondern abschnittsweise sprungartig. Die Sprungweiten können bei 770° C bis zu 20–30 μ betragen und sind vom Reinheitsgrad des Kristallmaterials abhängig. Die sprunghafte Grenzenverschiebung dürfte danach mit den chemischen Beimengungen des Kristallmaterials zusammenhängen und keinen echten Zug der Rekristallisationsvorgänge darstellen.

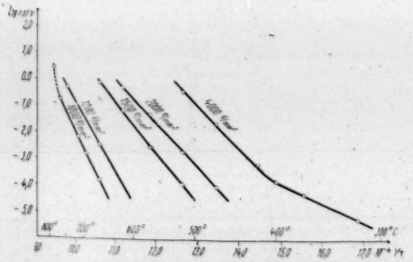


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der Rekristallisationsgeschwindigkeit synthetischer Steinsalzkristalle nach verschieden hoher Druckverformung bei 400° C.

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe der Temperaturabhängigkeit der Rekristallisationsgeschwindigkeit zeigt Fig. 1. Die Kristalle wurden bei 400° C der Reihe nach gepreßt mit 1000 g/mm², 1200 g/mm², 1500 g/mm², 2000 g/mm² und 4000 g/mm². Als Funktion der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen, zeigt der Logarithmus der Kristallisationsgeschwindigkeiten einen geradlinigen Verlauf,

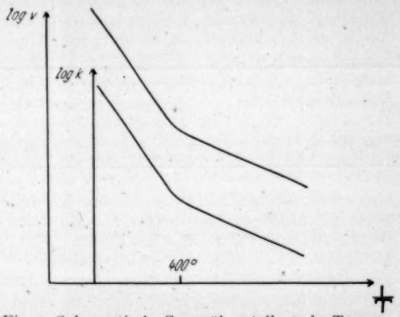


Fig. 2. Schematische Gegenüberstellung der Temperaturabhängigkeit der Rekristallisationsgeschwindigkeit v und der elektrolytischen Leitfähigkeit k des Steinsalzes.

unterhalb 400° C ergibt sich ein Knick, an den ein Geradenstück geringerer Neigung anschließt. Dieser geknickte Verlauf stellt das allgemeine Temperaturgesetz der Rekristallisationsgeschwindigkeit dar. Er stimmt überein mit dem analogen Temperaturgesetz für die elektrische Ionenleitfähigkeit des Steinsalzes, bzw. für die damit gleichbedeutende Selbstdiffusion seiner Kristallbausteine. Auch hier liegt der Kurvenknick in der Nachbarschaft von 400° C, und die Neigung der Geradenstücke zeigt ähnliche Zahlenwerte (Fig. 2). Bei beiden Erscheinungen können somit zwei für das Steinsalz charakteristische Temperaturgebiete unterschieden werden: Hochtemperatur- und Tieftemperaturbereich. Für das Steinsalz und besonders eine Reihe unipolarer fester Ionenleiter ist sichergestellt, daß die Verschiedenheit des Temperaturkoeffizienten der Selbstdiffusion mit strukturellen Verschiedenheiten des Bindungszustandes der daran überwiegend beteiligten Kristallbausteine zusammenhängt: im Tieftemperaturgebiet eine leichter ablösbare Bausteinart, im Hochtemperaturgebiet eine fester gebundene. Ähnliche Verhältnisse sind demnach für die Rekristallisationsgeschwindigkeit des Steinsalzes anzunehmen, bei der allerdings nicht einzelne Ionen wandern, sondern aus elektrischen Gründen Platzwechsel von Ionenpaaren stattfinden. Auch hier müssen die beiden Temperaturgebiete mit Ionenpaaren strukturell verschiedener Bindungszustände verknüpft werden. Diese Bindungsfestigkeiten sind vom Verformungsgrad der Rekristallisationsprobe abhängig,

wie aus der verschiedenen Neigung der Geraden der Fig. 1 ersichtlich ist.

Daß die Rekristallisation tatsächlich auf diffusionsartigen Vorgängen beruht, kann durch Nachweis sichtbarer Massenverschiebungen unmittelbar belegt werden. Wenn man Einkristalle durch Rekristallisation gepreßter Pulverkörper hergestellt hat, deren Preßdruck zur Schließung aller inneren Lücken nicht ausreichte, erhält man Kristalle mit mikroskopisch auflösbaren Hohlräumen, deren Begrenzungen zunächst unregelmäßig sind, allmählich jedoch zu regelmäßigen Hohlwürfeln verändert werden. Wird ein derartiger Lückenkristall plastisch verformt und erneut rekristallisiert, dann findet eine teilweise Umstellung der Hohlwürfel auf die Orientierung des neuen Kornes bereits in dem Augenblick statt, in dem die Korngrenze erst über einen Teil eines solchen Hohlwürfels hinweg gewandert ist. — Im Tieftemperaturgebiet der Rekristallisationsgeschwindigkeit ist das wachsende Kristallkorn ebenflächig begrenzt, sein Wachstum erfolgt demnach tangential zur Kornoberfläche, wie das bekanntlich für Kristallwachstum aus Dampf oder Lösung bereits mehrfach nachgewiesen ist. Bei der Hochtemperaturrekristallisation dagegen schieben sich unregelmäßig geformte Korngrenzen vor, wohl wegen erheblich gesteigerter Materialzufuhr.

Der Nachweis des tangentialen Flächenwachstums bei der Tieftemperaturrekristallisation erlaubt es, mittels der Gesetze des molekularen Kristallwachstums ein einfaches Bild der molekularen Rekristallisationsvorgänge anzugeben. Nach Kossel und Stranski ist der Energiegewinn bei der Anlagerung eines Kristallbausteins an den wachsenden Kristall am größten, wenn der angelagerte Baustein eine „angefangene Gitterreihe" der obersten Kristallebene fortsetzt, so daß im Idealfall nur eine einzige unvollendete Kristallebene bzw. Gitterreihe einer bestimmten Flächenart vorhanden ist (Fig. 3). Der Kristallabbau erfolgt dementsprechend genau entgegengesetzt, wobei die jeweilig oberste Fläche Reihe für Reihe abgetragen wird. Wendet man diese beiden Vorgänge auf das wachsende Rekristallisationskorn bzw. den Abbau des umschließenden, plastisch verformten Kristallmaterials an (Fig. 4), dann wird die Rekristallisationsgeschwindigkeit im wesentlichen durch den Abbau des alten Kornes bestimmt, während das Kornwachstum selbst als freiwillig verlaufender Sekundärprozeß davon aufzufassen ist. Die Wahrscheinlichkeit der Ablösung eines Ionenpaares erscheint durch einen Boltzmannschen Exponentialfaktor gekennzeichnet, in dessen Exponenten die von der Wärmebewegung zu leistende „Ablösungsarbeit" von Ionenpaaren einer im Abbau begriffenen Gitterreihe auftritt. Dieser Vorgang dürfte demnach den weniger geneigten Geradenstücken im

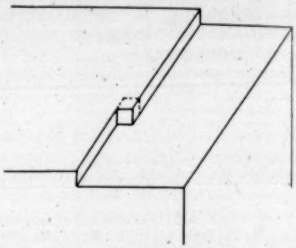


Fig. 3. Molekularer Kristallaufbau bzw. -abbau des Steinsalzkristalls nach Kossel und Stranski.

logarithmischen Diagramm der Tieftemperaturrekristallisationsgeschwindigkeit zuzuordnen sein, wobei die Größe der Ablösungsarbeit naturgemäß mit zunehmender Verformungsenergie des alten Kornes abnimmt. Im Hochtemperaturgebiet wird die Wärmebewegung dazu ausreichen, um auch Ionenpaare abzulösen, die nicht einer unvollständigen Gitterreihe angehören, sondern etwa inmitten einer vollständigen Gitterebene gelegen sind und denen daher eine

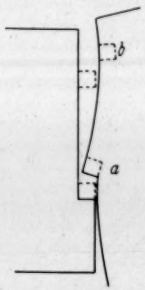


Fig. 4. Schematische Darstellung der molekularen Rekristallisationsvorgänge. Links Rekristallisationskorn, rechts verformter Kristall. *a* Tieftemperatur-Rekristallisation, *b* Hochtemperatur-Rekristallisation.

größere Ablösungsarbeit zukommt, wie sie für die Hochtemperaturrekristallisationsgeschwindigkeit charakteristisch ist.

Um die Bedingungen der Entstehung des Rekristallisationskornes genauer kennenzulernen, wurde die Temperaturabhängigkeit der Zeitdauer, die das Korn zum Anwachsen auf eine

bestimmte Größe benötigt, bestimmt. Überraschenderweise ergab sich, daß die Temperaturabhängigkeit der Reziproken dieser Zeiten genau mit jener der Rekristallisationsgeschwindigkeit übereinstimmt. Daraus, wie aus der geringen statistischen Streuung der Einzelwerte, ist zu folgern, daß eine besondere Keimbildung für die Rekristallisation nicht erforderlich ist, so daß als Kristallkeime bestimmte, spannungsfreie Gittergebiete des verformten Kristallmaterials wirksam sind.

Die vorstehend berichteten Ergebnisse sind einer umfassenderen Untersuchung der Rekristallisationserscheinungen entnommen, die später an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht wird.

Die Versuche haben gezeigt, daß die Rekristallisation den Charakter eines Selbstdiffusionsvorganges besitzt und daß bei der Entstehung des Rekristallisationskornes eine besondere Keimbildung nicht vorhanden ist. Da die Festigkeitseigenschaften und die mit ihnen zusammenhängenden Rekristallisationseigenschaften in ihren Grundzügen allen kristallisierten Stoffen gemeinsam sind, darf man annehmen, daß unseren Ergebnissen allgemeine Gültigkeit zukommt.

Herrn Prof. Smekal, der diese Arbeit angeregt hat, möchte ich für sein förderndes Interesse und mannigfache Ratschläge ergebenst danken.

Für Mittel und Leihgabe von Apparaten der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sprechen wir auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

Halle a. S., Institut für theoretische Physik.

K. Wirtz (Halle a. S.), Zum kurzwelligen Ultrarot der Silikate.

1. Für das Verständnis der Besonderheiten der komplizierten ultraroten Silikatspektren ist es notwendig, einige Strukturbetrachtungen über Kristallgitter voranzuschicken.

a) Salze der ausgesprochenen Säureradikale[1]).

Wir betrachten die Art, wie der Sauerstoff im Kristallgitter ausgesprochener Säureradikale, wie etwa der Sulfate und Phosphate, an die säurebildenden Metalle Schwefel und Phosphor gebunden ist. Die beiden Genannten bilden Radikale, in denen das Metallatom von vier Sauerstoffatomen tetraedrisch umgeben ist. Die Gruppen sind beständig und können als Ionen in Lösungen vorkommen, wo sie als die entsprechende Säure nachweisbar sind. Im Kristallgitter übernehmen sie die Rolle eines gleichsam selbständigen Bausteins. Das Auftreten als Ionen in Lösungen zeigt, daß es sich um fester gebundene Atomgruppen im Verhältnis zu den übrigen Bindungskräften des Gitters handelt.

b) Silikate.

Auch bei gewissen Silikaten scheint es solche fester gebundene Gruppen wie SiO_4, Si_2O_7 und einige andere zu geben. Auch sie könnte man vielleicht ansehen als Radikale einer Säure. Sie unterscheiden sich jedoch von den Salzen ausgesprochener Säureradikale dadurch, daß Silikatgruppen keine freien Ionen in Lösungen bilden. In der Mehrzahl der Silikatgitter tritt zudem eine neue Erscheinung auf durch die Art, wie Silizium und Sauerstoff Verbindungen mit unbegrenzter räumlicher Ausdehnung bilden. Als Grundbaustein solcher Verbindungen läßt sich das SiO_4-Tetraeder auffassen. Wenn die chemische Analyse eines Silikats ein anderes Mengenverhältnis von *Si* zu *O* wie 1 zu 4 ergibt, so sind benachbarte SiO_4-Gruppen durch gemeinsame Sauerstoffatome an Tetraederecken aneinandergekettet. Setzen sich solche Verknüpfungen linear ins Unendliche fort, so erhält man eine „Kette", bei der je zwei *O*-Atome eines Tetraeders zwei benachbarten Tetraedern angehören. Unendlich viele nebeneinanderliegende Ketten können sich in derselben Art seitlich verknüpfen zu „Schichten", und unendlich viele Schichten übereinander endlich zu einer räumlichen *Si-O*-Verbindung, bei der nur die Tatsache, daß die *Si*-Atome immer noch tetraedrisch von *O*-Atomen umgeben sind, an die Tetraederbaugruppe erinnert. Treten nur endlich viele SiO_4-Tetraeder zusammen, so bildet die *Si-O*-Verbindung eine Insel (Si_2O_7-Doppeltetraeder, Si_3O_9-Ring, Si_6O_{18}-Ring). Bei allen diesen Typen von *Si-O*-Verbindungen sind nach Bragg[1]) die Abstände *Si-O* und *O-O* fast absolut konstant.

Die Silizium-Sauerstoff-Komplexe können sich nun mit Hilfe der resultierenden negativen Ladungen zu einem Kristallgitter mit anderen Metallkationen aufbauen. Kleinere Metallatome, die dem *Si*-Atom ähnlich sind, wie Beryllium und Aluminium, umgeben sich dabei ihrerseits tetraedrisch oder oktaedrisch mit Sauerstoffionen in ähnlichen Abständen, wie bei der *Si-O*-Koordination. In solchen Fällen verliert die

1) Vgl. W. L. Bragg, Bau der Silikate, Glastechn. Ber. **8**, 449, 1930.

1) The Structure of Silicates, Zeitschr. f. Krist. **74**, 237, 1934.

Si-O-Verbindung jeglichen Charakter als Sonderbaustein des Gitters. Man kann vielmehr alle vorhandenen *O*-Atome als räumlich verknüpft durch gleichberechtigte Metallatome ansehen. Größere Ionen, wie $K^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Na^{\cdot}$ haben oft mehr Sauerstoffatome um sich herum. Die Gruppe ist dann meist verzerrt. Die *Si-O*-Verbindung behält in solchen Fällen den Charakter eines selbständigeren Gebildes.

2. Wir betrachten nun das kurzwellige ultrarote Reflexionsspektrum von Kristallen unter Beachtung der im Vorhergehenden besprochenen strukturellen Eigenschaften.

a) Salze ausgesprochener Säureradikale.

Zahlreiche Untersuchungen an Salzen ausgesprochener Säureradikale, die hauptsächlich von Schaefer[1]) und seinen Mitarbeitern ausgeführt wurden, zeigen, daß im kurzwelligen Ultrarot die Eigenschwingungen des Säureradikals (etwa SO_4) völlig unabhängig vom absättigenden Kation mit großer Regelmäßigkeit auftreten. Säureradikale vom Typ der SO_4-Gruppe besitzen zwei starke Reflexionsmaxima, die auch von theoretischen Überlegungen, die man am Tetraedermodell anstellen kann, gefordert werden. Eigenschwingungen, an denen die übrigen Kristallbausteine beteiligt sind, werden im kurzwelligen Ultrarot nicht beobachtet. Das kurzwellige Ultrarot spiegelt also die Tatsache wieder, daß im Kristallgitter eine fester gebundene Gruppe als Baustein vorkommt.

b) Silikate[2]).

Faßt man als Grundbaustein der Silikate die Gruppe SiO_4 auf, so ist es naheliegend, die Eigenschwingungen einer solchen Gruppe im Ultrarot zu suchen, auch wenn sie nicht die Eigenschaften eines ausgesprochenen Säureradikals hat. Dies gelingt zunächst in Fällen, in denen die SiO_4-Gruppe auch strukturell den Charakter einer fester gebundenen Gruppe hat, bei denen also in unserer eben gebrauchten Ausdrucksweise die absättigenden Metallatome dem *Si*-Atom unähnlich sind (etwa in Masse und Größe).

Ein solches Mineral ist z. B. der Titanit $(CaOTi)SiO_4$. In seinem kurzwelligen ultraroten Reflexionsspektrum treten ähnlich wie bei den Sulfaten zwei leicht aufgespaltene Banden auf, die man der Gruppe SiO_4 zuzuordnen hat, genau wie bei einem selbständigen Radikal (Fig. 1). Es ist nun besonders bemerkenswert, daß diese beiden Banden in etwas modifizierter Form, Aufspaltung und Lage auch bei Silikaten mit höheren Verknüpfungen der *Si-O*-Gruppen mit Regelmäßigkeit wiederkehren. Beispiele dafür sind der Diopsid mit kettenförmigen *Si-O*-Verbindungen, der Muskowit mit Schichtengittern von Silizium und Sauerstoff und der Albit mit räumlichem *Si-O*-Netz[1]). Wir wissen, daß bei

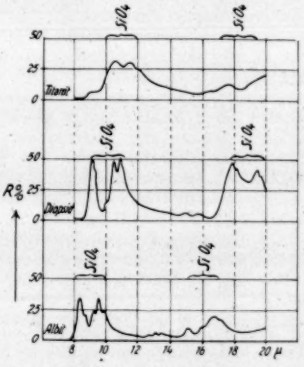


Fig. 1. Kurzwelliges ultrarotes Reflexionsspektrum von Silikaten, deren Banden nur von *Si-O*-Komplexen herrühren.

Titanit = Inselstruktur,
Diopsid = Kettenstruktur,
Albit = Raumnetzstruktur.

allen Silikaten immer *Si* tetraedrisch von *O*-Ionen umgeben ist, wenn auch von selbständigen Tetraedern keine Rede mehr sein kann. Durch die eigenartige Erhaltung der als Frequenzen einer Gruppe SiO_4 deutbaren Reflexionsmaxima verhalten sich die Silikatgitter so, als ob die Sauerstoffionen mit einem Metallatom gleichsam unabhängige Schwingungsgruppen bilden können, auch wenn sie gleichzeitig mehreren solchen Gruppen angehören, d. h. Bausteine eines Netzwerkes sind, das strukturell keine Absonderung solcher Gruppen zuläßt.

Diese Erscheinung finden wir auch bei der Betrachtung von Spektren solcher Silikate, bei denen einzelne *Si-O*-Gruppen mit Metallatomen,

1) Vgl. Schaefer-Matossi, Das ultrarote Spektrum, S. 323.

2) Vgl. dazu Cl. Schaefer, F. Matossi u. K. Wirtz, Zeitschr. f. Phys. **89**, 210, 1934.

1) Vgl. dazu auch die Resultate an Metasilikaten (Kettenstrukturen) von Cl. Schaefer u. M. Schubert, Zeitschr. f. techn. Phys. **3**, 201, 1922, wo überall die beiden Maxima auftreten; ferner die übrigen Messungen in der schon erwähnten Arbeit von Schaefer, Matossi u. Wirtz.

die dem Silizium ähnlich sind, ein Kristallgitter aufbauen. Von irgendwelchen fester gebundenen Gruppen kann nach dem vorhin Gesagten auch bei solchen Gittern nicht die Rede sein. Vielmehr lagern sich die verschiedenen Metalle *Si*, *Al*, *Be* gleichsam in die tetraedrischen und oktaedrischen Hohlräume der Sauerstoffpackung ein. Trotzdem hat das Spektrum solcher Kristalle das Aussehen, als ob die einzelnen Metall-Sauerstoff-Polyeder

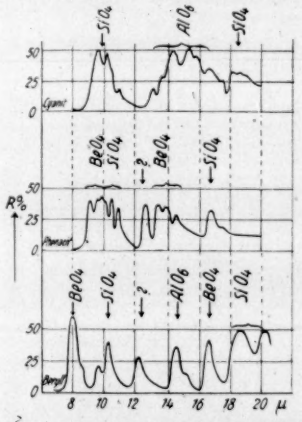


Fig. 2. Kurzwelliges ultrarotes Reflexionsspektrum von Silikaten mit Banden von *Si-O*-Komplexen und von anderen Metall-Sauerstoff-Komplexen.

isoliert Schwingungen ausführen, die wir wegen der ähnlichen Masse- und Kräfteverhältnisse nun alle im kurzwelligen Ultrarot finden. Im Cyanit (Fig. 2) sind SiO_4-Tetraeder durch AlO_6-Oktaeder mittels gemeinsamer Sauerstoffatome räumlich verknüpft. In seinem Spektrum findet man die schon erwähnten beiden Schwingungen der Gruppe SiO_4 und eine neue sehr komplexe Bande, die man der Gruppe AlO_6 zuschreiben muß. Im Phenacit hat man ein räumliches Netz von SiO_4- und BeO_4-Tetraedern. In der Tat findet man im kurzwelligen Ultrarot neben den Frequenzen des SiO_4-Tetraeders zwei weitere, die sich zwanglos dem BeO_4-Tetraeder zuordnen lassen. Dabei sind die des BeO_4-Tetraeders kurzwelliger als die des SiO_4-Tetraeders wegen der kleinen Masse des *Be*-Atoms. Von der sehr wechselnden Aufspaltung und Intensität der Banden muß bei dieser Betrachtung abgesehen werden.

Der Beryll besteht aus einem räumlichen Netz von SiO_4-, BeO_4- und AlO_6-Gruppen, die alle durch gemeinsame Sauerstoffionen verknüpft sind. Im kurzwelligen Ultrarot treten nebeneinander die Schwingungen der beiden Tetraeder und des Oktaeders auf. Die Zuordnungen im einzelnen sind besonders im mittleren Teil des Spektrums nicht sicher. Für eine eingehende Begründung der Zuordnungen und die Deutung der hier mit Fragezeichen versehenen Banden sei auf die schon zitierte ausführliche Publikation der Messungen an Silikaten verwiesen. Jedenfalls

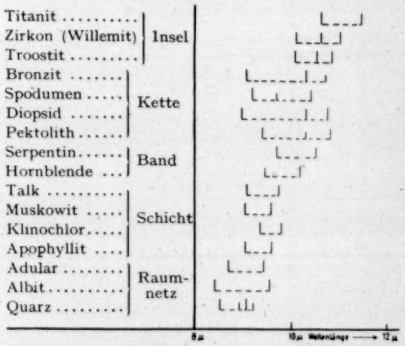


Fig. 3. Einfluß wachsender Verknüpfung der *Si-O*-Tetraeder auf die Wellenlängen der Hauptmaxima der diesen Komplexen zugehörigen kurzwelligen Reflexionsbande.

aber läßt sich die Kompliziertheit des Berylls pektrums erklären.

Der einzige systematische Einfluß, den die Verknüpfung von Polyedern auf das Spektrum hat, wurde bei den reinen *Si-O*-Verbindungen gefunden. Und zwar zeigt die kurzwellige Bande des SiO_4-Tetraeders, die wir bei Insel-, Ketten-, Schicht- und Raumnetzstruktur immer wieder gefunden hatten, mit wachsender Verknüpfung einen bisher nicht deutbaren Gang nach kürzeren Wellen (Fig. 3). Die Figur zeigt diese Tatsache an solchen Silikaten, deren kurzwelliges Spektrum ausschließlich auf *Si-O*-Verbindungen zurückzuführen ist. Durch die senkrechten Striche ist die Lage der beiden Hauptmaxima der fast immer aufgespaltenen Bande angedeutet.

Halle a. S., Institut für theoretische Physik.

Max Wien (Jena), Messung sehr großer Flüssigkeitswiderstände.

Die Widerstandsmessung stößt bei Flüssigkeiten mit sehr geringer Leitfähigkeit auf Schwierigkeiten. Die Kohlrauschsche Methode erlaubt höchstens, Widerstände bis zu einer Million Ohm mit genügender Genauigkeit zu messen. Bei Messung mit konstantem Strom mit dem Galvanometer oder Elektrometer stören die Polarisation und sonstige Änderungen der Flüssigkeiten durch die angelegte Spannung. Wir haben nun versucht, die Barretter-Methode für diese Zwecke umzugestalten, so daß Widerstände bis zu etwa 10^9 Ohm und Leitfähigkeiten von etwa 10^{-12} und darunter damit gemessen werden können.

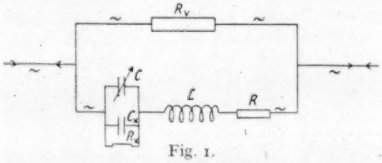


Fig. 1.

Das Prinzip der Methode ist aus Fig. 1 ersichtlich. Der Hochfrequenzstrom verzweigt sich in dem Vergleichszweig, der nur aus dem Widerstand R_v besteht. Der Meßzweig enthält einen variablen Widerstand R, einen variablen Luftkondensator C und, parallel geschaltet, die Flüssigkeitszelle mit dem Widerstand R_x und der Kapazität C_x. L ist die Selbstinduktion, welche die wirksame Kapazität des Zweiges kompensiert. Im Meßzweig fließt dann ein Strommaximum.

Die Messung erfolgt so, daß zunächst nur der Luftkondensator C angeschlossen ist, dann das Meßgefäß ohne Flüssigkeit parallel geschaltet wird und schließlich die Flüssigkeit hineingegossen wird. Bei Einstellung auf gleiches Maximum ergeben sich die Werte des Luftkondensators C zu C_1, C_2, C_3, die des Widerstandes R zu R_1, R_2, R_3. Daraus berechnet sich die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = \dfrac{C_1 - C_3}{C_1 - C_2}$, der Widerstand $R_x = \dfrac{1}{\omega^2 \cdot C_1^2 \cdot (R_2 - R_3)}$. Es wird also der große Widerstand R_x durch den kleinen Widerstand $R_2 - R_3$ gemessen.

Es handelte sich nun darum, die Barretter-Methode passend umzugestalten. Die Schwingungszahl ω darf nicht zu klein und nicht zu groß genommen werden. Wir verwenden gewöhnlich $\omega = 10^4 - 10^6$. Wenn man die Kapazität nicht allzu groß machen will, so ist dabei eine ziemlich große kompensierende Selbstinduktion nötig. Man muß darauf achten, daß ihr Hochfrequenzwiderstand nicht zu groß wird.

Bei der üblichen Abschirmung der Barretter-Gleichstrombrücke gegen die Hochfrequenz durch Drosselspulen wären diese allzu groß geworden, darum wurde ohne Drosselspulen gearbeitet und auf die ursprüngliche Form des Barretter zurückgegriffen, bei der die Barretterzweige selbst kleine Wheatstonesche Brücken bildeten. Herr Dr. Schiele[1]), der die hier benutzte Brücke ausgebildet hat, benutzte zu dem Zweck Wollastondrähte, je vier zu einer kleinen Brücke vereinigt, so daß im ganzen acht Widerstände in einer evakuierten Röhre angebracht wurden, die alle einander annähernd gleich sein mußten. Eine Arbeit, die technisch nicht ganz einfach war!

Ich möchte nun eine Messung vorführen. Zunächst ohne Flüssigkeit, dann mit Flüssigkeit. Bei dieser zweiten Messung wird so viel Drahtwiderstand ausgeschaltet, daß das Maximum des Ausschlags ebenso hoch ist wie vorher. Die benutzte Flüssigkeit war Benzol mit etwas Alkohol. Der auszuschaltende Widerstand betrug 2 Ohm. Daraus berechnet sich der Widerstand der Flüssigkeitszelle zu $1{,}3 \cdot 10^7$ Ohm und die Leitfähigkeit zu $1{,}8 \cdot 10^{-11}$.

Ich weise hier noch auf eine Fehlerquelle hin, die ich schon vor etwa 40 Jahren behandelt habe[2]), nämlich den Einfluß der Polarisationskapazität. Herr Graffunder[3]) hat kürzlich nochmals darauf aufmerksam gemacht und behauptet: „Die Kapazitätsänderungen von Flüssigkeitswiderständen werden fast ausschließlich durch die Änderung der Polarisationskapazität an den Elektroden verursacht. Änderungen der Dielektrizitätskonstante des Elektrolyten spielen demgegenüber keine merkliche Rolle."

Das wäre schlimm für alle Messungen, die in neuerer Zeit über die Dielektrizitätskonstante elektrolytischer Lösungen gemacht wurden. Den Einfluß der Polarisationskapazität $\mathfrak{C}$ habe ich in meiner oben erwähnten älteren Arbeit zu $1/\omega^2 c \mathfrak{C} R^2$ angegeben. Unter Benutzung dieses Ausdruckes ergibt sich, daß bei den in meinem Institut ausgeführten Messungen über den Zeiteffekt der Dielektrizitätskonstante der Fehler keine Rolle gespielt hat und er auch bei der oben beschriebenen Methode klein bleibt, solange ω und R nicht zu klein sind. Hierbei ist vorausgesetzt, daß $\mathfrak{C}$ wie bei den wässerigen Lösungen von der Größenordnung von 1 Mikrofarad je cm² ist. Messungen hierüber für nichtwässerige Lösungen scheinen nicht vorzuliegen. Es soll versucht werden, wenigstens die Größenordnung von $\mathfrak{C}$ festzustellen.

1) Physik. Zeitschr. **35**, 632, 1934; eine ausführlichere Beschreibung erscheint demnächst.
2) M. Wien, Wied. Ann. **58**, 37, 1896.
3) W. Graffunder, Ann. d. Phys. (5) **19**, 689, 1934.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

P. Wenk (Jena), Weiterentwicklung der Hochfrequenzwiderstände.

Die Herstellung der Hochfrequenzwiderstände ist in einer früheren Arbeit[1]) eingehend beschrieben worden. Es wurden Widerstände durch Kathodenzerstäubung hergestellt aus je zwei Metallkomponenten, z. B. Silber-Platin oder Palladium-Platin, in der Größenordnung von 0,1 Ohm bis 10^{10} Ohm. Die Beobachtung derartiger Widerstände über größere Zeiträume ergab nun, daß sie nicht vollkommen konstant waren. Bei großen Widerstandswerten traten Änderungen bis zu mehreren Prozent und bei kleinen Widerstandswerten Änderungen bis zu mehreren Promille auf. Da diese Widerstände auch für Präzisionsmessungen verwendbar sein sollen, wurde versucht, auch diesen Fehler noch zu beseitigen.

Für die Instabilität der Widerstandsschicht werden hier die von Kramer und Zahn[2]) beobachteten nichtleitenden Metallmodifikationen verantwortlich zu machen sein. Bei der Herstellung derartiger Widerstände durch Kathodenzerstäubung erhält man ein Gemisch von einer leitenden und einer nichtleitenden Substanz. Durch Temperaturänderung, z. B. bei Belastung, wird nun die amorphe Modifikation allmählich in die kristalline Modifikation übergeführt. Die dadurch bedingte Änderung des Gefüges verursacht also die Änderung des Widerstandswertes. Eine allmähliche Einwirkung von Gasen der Atmosphäre ist hier nicht zu befürchten, da die Widerstandsschicht mit einer luftdicht abschließenden Kittmasse, die gute hochfrequenztechnische Eigenschaften besitzt, geschützt wird.

Bei der Weiterentwicklung der Widerstände blieb im wesentlichen die Herstellungsmethode dieselbe. Doch werden sofort nach der Bestäubung die dünnen, empfindlichen Schichten in einer sauerstofffreien Atmosphäre kurzen Zeit auf etwa 600–700° gebracht. Mißt man nach dieser etwas robusten Behandlung der dünnen Schicht den Widerstand, so stellt man einen beträchtlichen Sprung des Widerstandswertes fest. Kramer bezeichnet auch diese charakteristische Umwandlungstemperatur als Sprungtemperatur. Der Sprung ist unter Umständen sehr groß, so z. B. von 10^6 Ohm auf $5 \cdot 10^4$ Ohm oder von 150 Ohm auf 50 Ohm. Er ist abhängig von den Versuchsbedingungen bei der Kathodenzerstäubung.

Die früher benutzten eingebrannten Kupferzuführungen mußten durch Silberringe ersetzt werden, da das Kupfer durch die große Hitze verbrannte und dann abblätterte. Gleichzeitig wurde auch versuchsweise die Ausführung der Trägerröhrchen verändert. Um die Belastbarkeit zu erhöhen, wurde der Calan-Tragkörper mit einer großen Anzahl von Löchern mit gleichem Durchmesser versehen. Man erzielt dadurch eine bessere Luftkühlung. Fig. 1a soll die alte, Fig. 1b die neue Ausführung veranschaulichen.

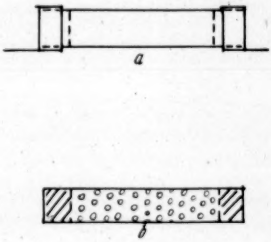


Fig. 1a u. b.

Der Temperaturkoeffizient (= T.K.) der benutzten Legierung ist ziemlich klein, er liegt in der Größenordnung von $+ 10^{-4}$. Den linearen Verlauf des T.K. in dem Temperaturbereich von 20–60° (äußere Erwärmung) zeigt Fig. 2 und 3.

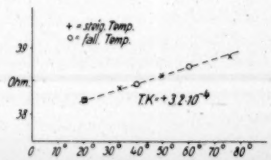


Fig. 2.

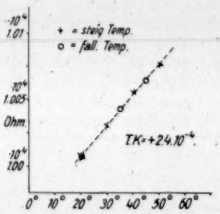


Fig. 3.

Die Meßpunkte sind für Temperatursteigerung und für Temperaturabnahme eingetragen. Die steigende und abfallende Gerade kommen genau zur Deckung. Auch wird der Ausgangswert wieder erhalten.

1) P. Wenk u. M. Wien, Physik. Zeitschr. **35**, 145–147, 1934.
2) Joh. Kramer, Ann. d. Phys. **19**, 37, 1934.

Tabelle I.
Widerstand 13.

26. II.	1,0317 Ohm
3 Tage	
mit 1 Watt belastet	
29. II.	1,0320 Ohm
3. III.	1,0304 Ohm
19. IV.	1,0317 Ohm
22. V.	1,0308 Ohm

Tabelle II.
Widerstand *F*.

2. III.	99,92 Ohm
19. III.	100,32 Ohm
auf 90° erhitzt	
-	100,32 Ohm
auf 90° erhitzt	
	100,20 Ohm
22. III.	100,24 Ohm
6. IV.	100,32 Ohm
4 Tage	
mit 1 Watt belastet	
13. IV.	100,32 Ohm
15. V.	100,20 Ohm

Tabelle III.
Widerstand 51. 4 Wendel.

4. IV.	907300 Ohm
	mit 440 V
30. IV.	902800 Ohm
	mit 900 V
15. V.	907300 Ohm
	mit 600 V
9. VI.	907300 Ohm

Die Konstanz mit der Zeit dreier verschieden großer Widerstandswerte sollen die Tabellen I bis III wiedergeben. Es sind sowohl längere äußere Temperaturbeeinflussungen vorgenommen worden als auch Erhitzungen durch die eigene Stromwärme. Die Widerstände in der kleinen Ausführung, 30 mm lang und 8 mm Durchmesser, ertragen eine Dauerbelastung von 0,5 Watt. Durch Vergrößerung der Dimensionen erhält man dementsprechend eine Erhöhung der Belastbarkeit. Die genaue Abgleichung der Widerstände erfolgt auf einfache Weise durch Abwischen in einer Brückenanordnung, für sehr große Widerstände in einer Elektrometeranordnung.

Die Selbstinduktion dieser Widerstände ist wesentlich kleiner als die von dünnen Drähten. Natürlich läßt sich bei großen Widerständen die Wertänderung durch Verschiebungsströme nicht vermeiden, so daß je nach der Höhe der Frequenz nur verhältnismäßig kleine Widerstände in einen Stromkreis eingeschaltet werden können. Dementsprechend wird der Widerstand bei der Frequenz ω

$$R_\omega = \frac{R_0}{1 + \omega^2 R_0^2 C^2},$$

wenn C die parallel geschaltete, effektive Kapazität ist. Die Formel zeigt, daß man nur bei kleinen Widerständen den Gleichstromwert bei Hochfrequenz ohne weiteres voraussetzen kann [siehe auch Graffunder[1])]. Hingegen kann man große Widerstände zur Parallelschaltung benutzen.

1) W. Graffunder, Ann. d. Phys. **19**, 689, 1934.

Man kann, wie schon früher erwähnt, die einzelnen Widerstände zu einem Rheostaten vereinigen. Bei Änderung des Widerstandes durch Umstöpselung wird der jeweilige Widerstand durch ein gleichgestaltetes Kupferröhrchen ersetzt. Dadurch erreicht man, daß die Selbstinduktion des Ganzen konstant bleibt. Fig. 2 zeigt einen solchen Rheostaten.

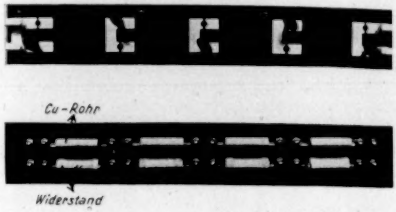


Fig. 4.

Meine bisherigen Versuche haben ergeben, daß sich bei richtiger Behandlung Widerstände durch Kathodenzerstäubung in der Größenordnung von 0,1 Ohm bis 10^{10} Ohm herstellen lassen, die geringe Selbstinduktion und Kapazität, große Konstanz, einen kleinen Temperaturkoeffizienten und einen nicht merklichen Skineffekt besitzen. Auch sind sie genau in ihren Werten abgleichbar. Die Belastung hängt von den äußeren Dimensionen ab und beträgt bei der kleinsten Ausführung 0,5 Watt.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

O. Pfetscher und K. Müller (Jena), Über die Konstruktion neuer Röhren zur Erzeugung sehr kurzer elektrischer Wellen in der Bremsfeldschaltung.

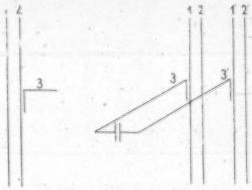
In der Bremsfeldschaltung nach Barkhausen und Kurz, bei welcher das Gitter gegen Kathode und Anode eine relativ hohe positive Spannung besitzt, kann eine Schwingung bestimmter Wellenlänge bekanntlich in mehreren diskreten Bereichen der Gitter- und Anodenspannung angefacht werden. Neben diese Vielheit der Anregungsmöglichkeiten, die sich aus der Art des Elektronenmechanismus erklären läßt, tritt aber außerdem noch die Mannigfaltigkeit der Freiheitsgrade des sogenannten „äußeren" Schwingungssystems, welches in der Regel als ein an die Elektroden angeschlossenes, wegen der stark verkürzenden Wirkung der Röhrenkapazität meist in einer Oberschwingung erregtes Lechersystem ausgebildet ist. Dadurch

werden die Verhältnisse an sich schon sehr verwickelt. Immerhin wäre die für die Anwendung dieser Oszillatoren in der Meßtechnik und im Nachrichtenwesen zu fordernde völlige Beherrschung der Vorgänge noch hinreichend gewährleistet, wenn wenigstens diese Freiheitsgrade des Schwingungssystems scharf und eindeutig definierte wären. Das ist aber bei den bisher bekanntgewordenen Anordnungen nicht der Fall: Querschnittsänderungen der Elektroden, ungünstige Lagen der Spannungszuführungen, Knickstellen in den Leitungen, Einschmelzungen im Glas usf. begünstigen als Reflexionsstellen für die Hochfrequenz in völlig unkontrollierbarer Weise die Ausbildung besonderer Schwingungszustände, so daß oft ganz andere Wellen anspringen, als man auf Grund der sogenannten „äußeren" Abstimmung erwarten sollte. Hinweise auf diese Tatsache finden sich schon früh in der Literatur, aber die bisher vorgeschlagenen Anordnungen[1]), die der Beseitigung dieses Mißstandes dienen sollten, sind entweder unzureichend oder zeigen schon bei Dezimeterwellen den Nachteil sehr kleiner Abmessungen des Schwingungssystems, was wiederum meist eine ungünstig hohe thermische Beanspruchung der Metallteile zur Folge hat. Die Verfasser haben sich deshalb die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob und inwieweit die Zahl der Freiheitsgrade durch zielbewußte Ausnutzung aller günstigen Möglichkeiten erniedrigt werden kann bzw. ob nicht, in gewisser Annäherung wenigstens, eine Vorausdimensionierung der Generatoren für bestimmte Wellenlängen durchgeführt werden kann.

Diesem Zweck dienten folgende Maßnahmen:

1. Ausbildung des die Frequenz festlegenden Schwingungsgebildes als elektrisch scharf begrenztes Stück einer Doppelleitung.
2. Beseitigung der stark verkürzenden Wirkung der Elektrodenkapazität durch deren möglichst gleichmäßige Verteilung auf die durch die Anschlußleitungen gebildete Doppelleitung[1]).
3. Vollständiger Einbau der frequenzbestimmenden Doppelleitung in das Röhreninnere.
4. Peinliche Ausnützung jeder sich bietenden Möglichkeit zur elektrischen Symmetrierung.
5. Beseitigung aller entbehrlichen bzw. mit anderen zusammenlegbaren Leitungen.

Die prinzipielle Anordnung war also die, daß zwei Elektroden (z. B. Anode und Gitter) mit ihren Zuleitungen zu einer im Rohr scharf abgeschlossenen, homogenen Doppelleitung (z. B. zu einer konzentrischen Rohrleitung) zusammengefaßt wurden, während die dritte Elektrode (z. B. die Kathode) als kapazitiv angekoppelter, abstimmbarer sekundärer Eindrahtresonator ausgebildet wurde (Fig. 1a). Dieser Resonator kann direkt zur Abstrahlung der erzeugten hochfrequenten Energie Verwendung finden, oder es



a) einfaches b) Gegentaktsystem
Fig. 1. Prinzipielle Anordnung.

können diese „dritten" Leiter durch Kombination zweier Systeme und Aufbau von Gegentaktanordnungen zu einer strahlungsarmen Doppelleitung zusammengefaßt werden (Fig. 1b). Die Abnahme der Energie kann auch durch elektrisch-symmetrische Anzapfung der Doppelleitung erfolgen; verschiedene Ausführungen dieses Gedankens sind in Fig. 2 zusammen-

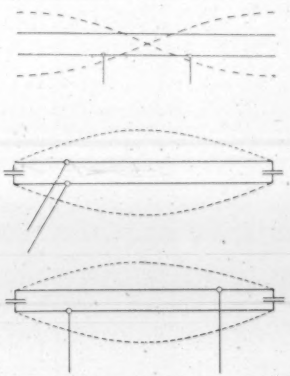


Fig. 2. Energieentnahme aus der Doppelleitung durch Anzapfung.

gestellt. Einen Teil der möglichen Röhrenanordnungen und Schaltungen bringt Fig. 3. Die Zahl der Anordnungen kann natürlich durch zyklische

[1]) Sie werden in der ausführlichen Arbeit (siehe unten) erörtert.

[1]) Dieses von J. E. Mouromtseff und H. V. Noble (Proc. J. R. E. **20**, 1328, 1932) gelegentlich der Konstruktion eines wassergekühlten Rohres für $\lambda = 2{,}8$ m angegebene Prinzip fand merkwürdigerweise beim Bau von Röhrengeneratoren für Dezimeterwellen noch keine Anwendung, obwohl es hier, wie oben gezeigt wird, gerade besonders fruchtbar werden muß.

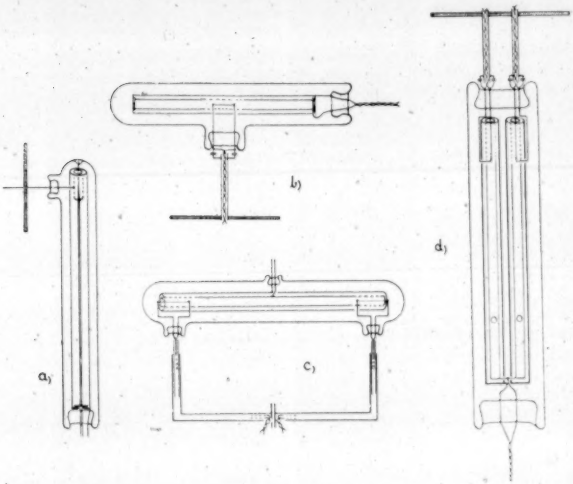


Fig. 3.
Röhrenanordnungen:

a) $\lambda/4$-Anordnung, Anode und Kathode als Doppelleitung (einseitig kapazitiv geschlossen).

b) $\lambda/2$-Anordnung, Anode und Gitter als Doppelleitung (auf beiden Seiten kapazitiv geschlossen).

c) $\lambda/2$-Anordnung, Anode und Gitter als Doppelleitung (offen).

d) $\lambda/2$-Anordnung, Anode und Gitter als Doppelleitung (offen und gekröpft).

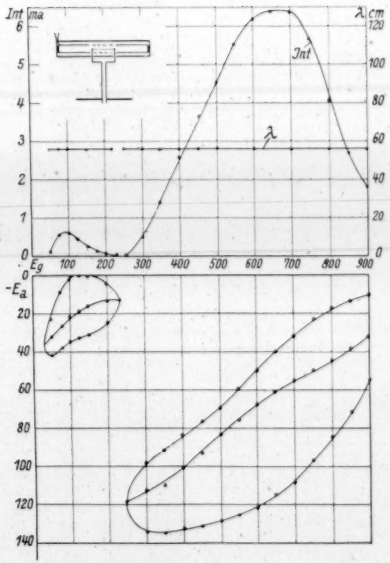


Fig. 4. Schwingbereiche, Intensitätsverlauf und Wellenlänge bei einem Rohr der Art Abb. 3b.

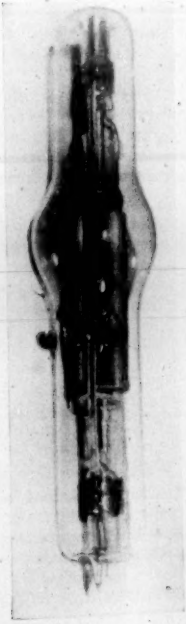


Fig. 5. Rohr mit gekröpftem offenen $\lambda/2$ System.

Vertauschung der Elektroden (Anode – Gitter – Kathode) verdreifacht werden. Als Beispiel sei das Meßergebnis an einer nach Fig. 3b konstruierten, beiderseits kapazitiv geschlossenen $\lambda/2$-Anordnung in Fig. 4 mitgeteilt. Man erkennt, daß in allen Anregungsgebieten nur eine Welle ($\lambda = 56$ cm), und zwar die gewünschte Grundwelle des Doppelleitungsstückes, anspringt. Oberwellen des letzteren konnten bisher nur in dem Falle festgestellt werden, wo der zugehörige Anregungsbereich außerhalb desjenigen der Grundwelle lag. Bis zu welchen kürzesten Wellen sich mit Hilfe der angegebenen Schaltungen diese klar definierten Verhältnisse aufrechterhalten lassen, wird gegenwärtig weiter untersucht. Jedenfalls stellt aber das in der Röhre angeordnete, scharf begrenzte Stück einer homogenen Doppelleitung eine Anordnung dar, bei welcher der die Frequenz bestimmende Schwingungskreis seine theoretisch größtmögliche Längenausdehnung nahezu erreicht, die also auch bei sehr kurzen Wellen, was die Schwierigkeiten der verlustfreien Halterung, der Unterdrückung ungewollter Abstrahlung sowie der Vermeidung zu hoher thermischer Beanspruchung des Elektrodenmaterials anlangt, gegenüber anderen Anordnungen günstiger ist.

Besonders sei noch hingewiesen auf eine vorläufig für $\lambda \sim 60$ cm hergestellte, neuartige Gegentaktanordnung (Fig. 3d), die aus der beiderseits offenen $\lambda/2$-Schaltung durch Kröpfung der Leitung im Symmetriepunkt hervorgeht. Sie stellt hinsichtlich der Erzielung strahlungsarmer Kreise – die parallel geführten Gitteranzapfungen sind sehr benachbart; dasselbe gilt von den an die Kathoden angeschlossenen Resonatoren – sowie in ihrer schon recht schnittigen, technischen Form eine besonders günstige Lösung dar (Fig. 5). Das Rohr schwingt außerordentlich stabil und vermag ohne Überlastung technisch brauchbare Hochfrequenzenergien (einige Watt) zu liefern. Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst in der Zeitschrift für Hochfrequenztechnik und Elektroakustik.

Jena, Institut für technische Physik der Universität.

Harald Straubel (Jena), Der Temperaturkoeffizient von Quarzoszillatoren.

Die bisher verwendeten Verfahren, den Temperaturkoeffizienten (T.K.) piezoelektrischer Oszillatoren auf einen möglichst kleinen Betrag herabzudrücken, haben durchweg den Nachteil, daß die Kleinheit des T.K. nur in einem sehr geringen Temperaturintervall erzielt wird. Werte innerhalb $\pm 1 \cdot 10^{-6}/°$ C lassen sich nur in einem Bereich von wenigen Grad erreichen. Außerdem ist die Herstellung derartiger Oszillatoren wegen der genauen Einhaltung bestimmter Abmessungsverhältnisse schwierig[1]). Die Verfahren sind nur bei längeren Wellen (bis herab zu 100 m) verwendbar. Da ein vorher berechnetes Verhältnis von Längs- und Querabmessung eingehalten werden muß, wird weiter die schwingende Masse des Kristalles bei kurzen Wellen klein, und damit die für den Röhrensender verfügbare Steuerleistung verringert. Die Quarze können deshalb nur noch als Resonatoren verwendet werden. Ferner bereitet die Halterung eines kleinen Kristalles Schwierigkeiten. Kurzzeitige Schwankungen der Betriebsspannung können den Kristall mit kleiner Masse stärker und rascher beeinflussen.

Der Verfasser fand Ende 1932, daß man für Plattenschwingungen den T.K. auf den Wert Null bringen kann, wenn man zwei von den bisher üblichen Schnittrichtungen abweichende Orientierungen verwendet. Der Hauptvorzug dieser Quarzoszillatoren liegt darin, daß die Kleinheit des T.K. innerhalb eines relativ großen Temperaturintervalles erzielt wird. Dabei ist der T.K. nahezu unabhängig von der Gestalt der Platte (Kreisscheibe, Rechteck, Quadrat). Die piezoelektrische Wirkung ist bei diesen neuen Schnittrichtungen zwar etwas geringer, jedoch beträgt der Leistungsabfall bei gleichen Anregungsbedingungen höchstens 10 Proz.

Die frühere Veröffentlichung des Verfassers[2]) erstreckte sich nur auf ein Temperaturintervall von 20 bis 80° C. Jetzt wurden die Untersuchungen zwischen – 180 und + 300° C vorgenommen. Dabei ergibt sich ein völlig verschiedenes Verhalten des Temperatureinflusses auf die Frequenz für die beiden Schnittrichtungen. Im negativen Quadranten liegt an der Nullstelle des T.K. ein Wendepunkt der Frequenz, während im positiven Quadranten nur ein einfaches Maximum auftritt. Aus Fig. 1 erkennt man, daß für ein Intervall von – 40 bis + 80° C die relative Frequenzänderung im negativen Quadranten nur $+ 1 \cdot 10^{-6}/°$ C beträgt, während sie zwischen 0 und 80° C praktisch Null ist. Im positiven Quadranten (Fig. 2) ist die größte relative Frequenzänderung zwischen – 40 und + 80° C $- 1{,}77 \cdot 10^{-6}/°$ C und kommt nur zwischen – 40 und + 56° C an den Wert von $1 \cdot 10^{-6}/°$ C heran.

1) E. Giebe und A. Scheibe, Zeitschr. f. Hochfr. u. Elektroak. **41**, 83, 1933; A. Scheibe und U. Adelsberger, Zeitschr. f. Hochfr. u. Elektroak. **43**, 37, 1934.

2) H. Straubel, Physik. Zeitschr. **35**, 179, 1934.

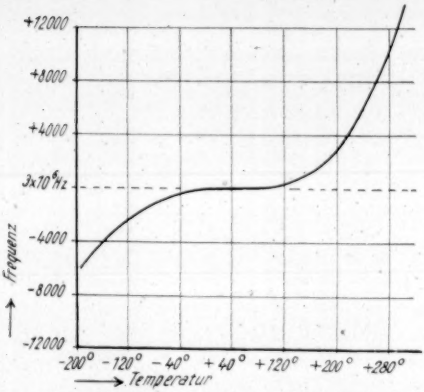


Fig. 1. Frequenzänderung mit der Temperatur. Negativer Quadrant. Grundfrequenz $3 : 10^6$ Hz, Plättchen 17,5 · 19,4 mm, Dicke 0,558 mm.

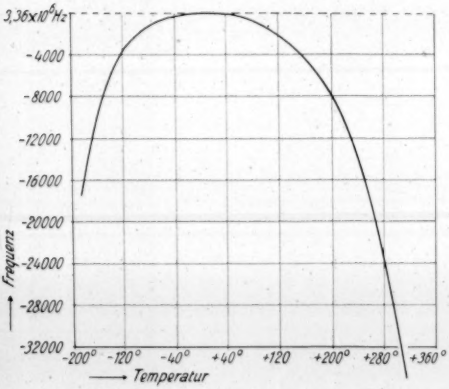


Fig. 2. Frequenzänderung mit der Temperatur. Positiver Quadrant. Grundfrequenz $3{,}36 \cdot 10^6$ Hz, Plättchen 17,5 · 21,2 mm, Dicke 0,758 mm.

Es ist neuerdings gelungen, Quarzplättchen bis zu $43 \cdot 10^6$ Hz (7 m) ohne eine zusätzliche Rückkoppelung in der einfachen Pierceschen Schaltung zum Schwingen zu bringen. Bei derart hohen Frequenzen ist natürlich der kleine T.K. von besonderem Vorteil.

Jena, Physikalisches Institut der Universität.

H. Martin (Jena), Relaisuntersuchungen.

1. Einleitung. Bei allen Zeit- und Frequenzmessungen ist für die Länge der notwendigen Beobachtungszeit maßgebend, mit welcher Genauigkeit man einen bestimmten Zeitmoment erfassen kann. „Die Ergebnisse der Untersuchungen an Pendelkontakten[1]) zeigten, daß man einen bestimmten Moment der Schwingung eines Pendels mit einer Genauigkeit von einigen $1 \cdot 10^{-5}$ Sek. sicher erfassen kann. Demnach mußte es möglich sein, auch bei einem schneller schwingenden System auf mechanischer Grundlage (Relais) eine ebenso große Genauigkeit zu erreichen, was von großer Bedeutung für die Übertragung von Zeitmomenten ist. Es wurde deshalb der Versuch unternommen, Lautsprechersysteme, die zu Relais umgebaut worden waren, auf ihre Genauigkeit hin zu untersuchen.

2. Beschreibung des neuen Relais. Ein Blaupunkt-Großkraftlautsprechersystem wurde entsprechend der Skizze in Fig. 1 zu einem Relais umgebaut und wurde schon zur selbsttätigen Frequenzregulierung[2]) verwendet. In der Skizze

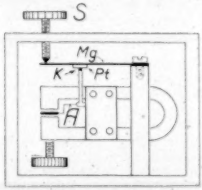


Fig. 1. Lautsprechersystem zu Relais umgebaut.

sind die Spulen weggelassen. Das bewegliche Ankersystem A ist mit einer Platinkuppe K versehen. An der Messingblattfeder Mg befindet sich der Platinbügel Pt. Die Stellschraube S hat eine Ganghöhe von 0,25 mm. Dadurch ist es möglich, den Abstand Platinkuppe-Platinbügel ganz fein einzustellen und zu regulieren. Der konstruktive Aufbau des Relais vermeidet bewußt Eigenschwingungen — die Eigenschwingungen des Ankersystems A sind schon von der Lieferfirma aus anderen Gesichtspunkten weitgehend ausgeschaltet — und sorgt für einen „weichen" Kontakt. Zur Vermeidung der Funkenbildung liegt parallel diesem Kontakt ein mit einer Kapazität in Reihe geschalteter Widerstand.

1) H. Martin, Die Genauigkeit von Pendelkontakten und der Einfluß des Steiggrades einer Pendeluhr auf die Schwingungsdauer des Pendels, Zeitschr. f. Geophysik **9**, 83–87, 1933.

2) H. Martin, Selbsttätige Frequenzregulierung, Physik. Zeitschr. **33**, 239–242, 1932.

3. Versuch. Die Leistungsfähigkeit des beschriebenen Relais wird durch folgenden Versuch gezeigt: Mit Hilfe eines Tongenerators TG (Röhrensender, sauber arbeitender Summer) speist man die Lautsprecherspulen RS (Fig. 2). Einen Lautsprecher L schaltet man hintereinander mit einer Spannungsquelle E über den Relaiskontakt R. Bei geeigneter Relaiseinstellung ertönt im Lautsprecher ein sauberer Ton, dessen Stärke allein von der angelegten Spannung E abhängig ist.

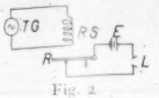


Fig. 2.

Objektiv zeigen die Kurven in Fig. 4 und 5 das Arbeiten des Relaiskontaktes. Als Registrierinstrument diente ein nach Art des optischen Telephons umgebautes Lautsprechersystem, das folgenden Aufbau zeigt (Fig. 3): Auf dem Anker A eines Lautsprechersystems liegt eine Blattfeder aus Stahl SF auf, deren Bewegung mit Hilfe eines an einem Torsionsdraht TD angebrachten Spiegels Sp, einer Lampe und einer Linse L vergrößert wiedergegeben werden kann. Die Eigenschwingungen dieses gekoppelten Systems ergeben beim Ausschalten AM und Einschalten EM eines konstanten Stromes die in Fig. 4a und 4b wiedergegebenen Bilder. Die Verschiedenheit der Kurvenbilder hängt mit der Spannung des Torsionsdrahtes zusammen. Der Zeitmarkenabstand beträgt 0,02 Sek.

Als Tonquelle diente eine Röhrenstimmgabel mit einer Grundfrequenz von 60 Hertz. Die Stromabnahme erfolgte mit Hilfe eines Transformators. Die direkte Registrierung ergab das Bild des Erregerstromes (Fig. 4c). Mit diesem Erregerstrom wurden nun die Spulen des Lautsprecherrelais gespeist und die Schwingungen im Relaiskreis registriert. Die Fig. 4d–4f zeigen die „rein mechanisch verstärkten" Schwingungen bei den drei verschiedenen Spannungen 20, 40 und 60 Volt. Der Kontaktabstand lag dabei zwischen 0,02 und 0,03 mm. Wie der Kontaktabstand das Bild der Kurven beeinflußt, erkennt man aus den Fig. 5a–5c. Aus diesen Kurven geht deutlich der Abbau und Aufbau der einen Hälfte der erregenden Grundschwingung hervor. Beim Abstand von 0,01 mm ist das Arbeiten des mechanischen Kontaktes nicht mehr ganz sauber.

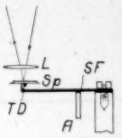


Fig. 3. Registriersystem.

Fig. 4a. Ausschaltmoment.

Fig. 4b. Einschaltmoment.

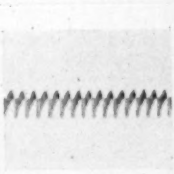


Fig. 4c. Stromverlauf in den Relaisspulen.

Zeitmarken Fig. 4a und 4b 0,02 Sekunden.

Fig. 4d.

Fig. 4e.

Fig. 4f.

Fig. 4d–f. Die mechanisch verstärkten Schwingungen von Fig. 4c bei 20, 40 und 60 Volt.

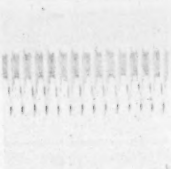


Fig. 5a.

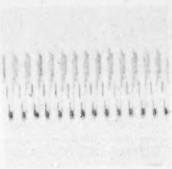


Fig. 5b.

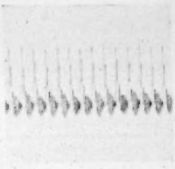


Fig. 5c.

Fig. 5a–c. Kontaktabstand 0,03, 0,02 und 0,01 mm.

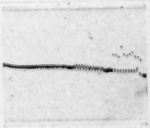


Fig. 6. Registrierung des Ausschaltmomentes des Pendelkontaktes abwechselnd ohne und mit mechanischem Relais bei verändertem Kontaktabstand.

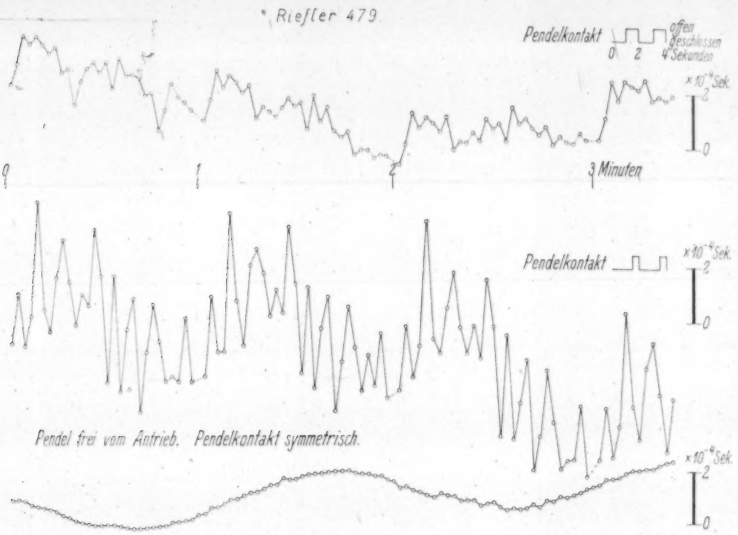


Fig. 7a—c. Einfluß des Steigradantriebes auf die Schwingungsdauer der Riefler-Uhr 479 bei einem Abnahmephasenpunkte des Pendelkontaktes von 0° und 45°. Pendel frei vom Antrieb; Abnahmephasenpunkt 0°.

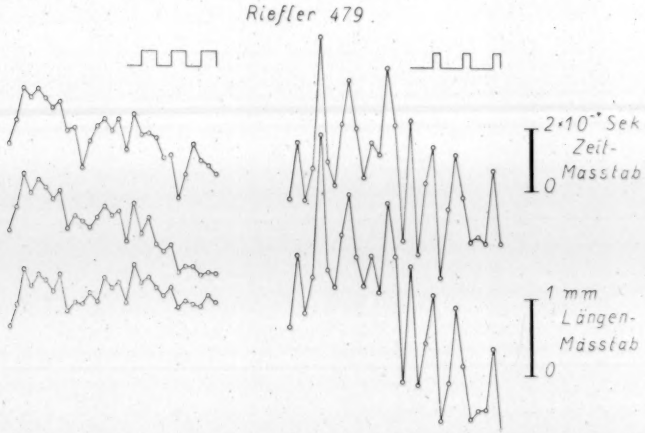


Fig. 8. Fig. 7a und 7b minutenweise untereinander aufgetragen (7b erste und dritte Minute).

4. Verzögerungszeit. Ein weiteres Charakteristikum für das Arbeiten eines Relais ist die Konstanz des Ein- bzw. Ausschaltungsmomentes eines periodischen Stromstoßes. Von einem frei schwingenden Uhrpendel der Uhr Riefler 479 wurde mit Hilfe eines Pendelkontaktes das Relais periodisch geöffnet und geschlossen. Zur Registrierung wurde nur der Öffnungsmoment benutzt. Mit Hilfe der vom Verfasser ausgebildeten Methode[1]) wurde nun

1) H. Martin, Beiträge zur angewandten Geophysik **2**, 253, 1932.

abwechselnd der Moment der Öffnung des Pendelkontaktes und dann der Öffnungsmoment des vom Pendelkontakt beteiligten Relaiskontakt registriert. Der Grundgedanke ist der, daß die Registrierung so erfolgt, daß die zur Messung benutzte Stimmgabelschwingung ungefähr ihre größte Geschwindigkeit hat. Die Registrierung ist in Fig. 6 wiedergegeben. Der Abstand aufeinanderfolgender Registrierpunkte ist ein relatives Maß[1]) für die Verzögerungszeit, aber ein absolutes Maß für die Genauigkeit in der Konstanz. Für die relative Verzögerungszeit Δt erhalten wir aus der Stimmgabelschwingungsamplitude von 10,5 mm bei 60 Hertz in Abhängigkeit vom Kontaktabstand:

Abstand 0,45 mm	$\Delta t = 0{,}000018 \pm 15 \cdot 10^{-6}$ Sek.	
0,35 „	=	$63 \pm 8 \cdot 10^{-6}$ „
0,25 „	=	$127 \pm 18 \cdot 10^{-6}$ „
0,15 „	=	Flattern der Punkte.

Damit ist aber gezeigt, daß bei Einschaltung des Relais mit einem Fehler von 1 bis $2 \cdot 10^{-5}$ Sek. zu rechnen ist.

Die Untersuchung eines Siemens-Relais ergab $\Delta t = 0{,}00032 \pm 0{,}00001$ Sek. Es hat also eine wesentlich größere Verzögerungszeit als das Lautsprecherrelais.

5. Anhang. Genauigkeit der Kontakte bei Pendeluhren. Im vorigen Absatz war darauf hingewiesen, daß die Relaisverzögerungszeiten mit Hilfe eines frei schwingenden Pendels der Riefler-uhr 479 gemacht worden seien. Schaltet man den Antrieb ein, so erhält man die in Fig. 7a und 7b dargestellte Abhängigkeit des Steiggradeinflusses auf die Schwingungsdauer des Rieflerpendels, während man bei freischwingendem Pendel die Kurve in Fig. 7c erhält. (Auf die Ursache der hier auftretenden Periode von 120 Sek. soll an anderer Stelle ausführlich hingewiesen werden.) Die beiden ersten Kurven zeigen außerdem die Wirkung der Auflagezeit des Pendelkontaktes. Im Falle der Fig. 7b liegt während der Schwingungsdauer von 2 Sek. der Pendelkontakt nur 0,5 Sek. auf. Wenn auch etwaige kleine Amplitudenschwankungen des Rieflerpendels bei einem Abnahmephasenpunkte von 45° gegenüber einem solchen von 0° bei symmetrischer Einstellung sich mit dem π-fachen Betrage hinsichtlich der Änderung der Schwingungsdauer bemerkbar machen, so ist in der zweiten Kurve außerdem der Charakter der Kurve verändert. Bei unsymmetrischem Pendelkontakt spielt der Einfluß des Antriebes insofern stärker mit, weil er sich mehr auswirken kann, da das Pendel eine längere Zeit während jeder Schwingung unbeeinflußt von dem aufliegenden Pendelkontakt schwingt.

Um die Periodizität noch deutlicher hervorzuheben, sind die Kurven in Fig. 7a und 7b in Fig. 8 nochmals, aber minutenweise untereinander aufgetragen. Man sieht dabei sehr schön den Einfluß des Antriebes und die periodischen Schwankungen.

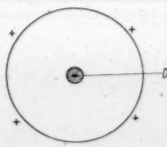
6. Zusammenfassung. Es wird durch weitere Versuche der Nachweis erbracht, daß mechanische Kontakte mit der Genauigkeit von einigen $1 \cdot 10^{-5}$ Sek. arbeiten können und damit eine rein mechanische Verstärkung für eine Reihe von Versuchen möglich ist.

Jena, Reichsanstalt für Erdbebenforschung.

1) Zur absoluten Bestimmung der Verzögerungszeit ist eine Abgleichung der Selbstinduktivitäten der beiden Stromkreise erforderlich. Deshalb ist es möglich, Selbstinduktionsmessungen nach der Substitutionsmethode unter vorheriger Abgleichung des Widerstandes zu machen. Eine Selbstinduktion $L = 0{,}04$ Henry gab $\Delta t = 0{,}000035 \pm 5 \cdot 10^{-6}$ Sek. Eine Telephonklappschrankspule gab $\Delta t = 0{,}001105 \pm 0{,}000003$ Sek., also $L = 1{,}26$ Henry.

H. Senftleben (Breslau), Zur Frage der Deutung des Einflusses elektrischer Felder auf den Wärmestrom in Gasen.

In früheren Untersuchungen[1]) ist gezeigt worden, daß der Wärmestrom, der in einem Gase von einem über die Temperatur der Umgebung erhitzten Draht ausgeht, in seiner Stärke beeinflußt wird, wenn man das Gas dadurch einem elektrischen Feld aussetzt, daß man zwischen Draht und Wand eine Spannung legt (Figur).



Das elektrische Feld bewirkt eine Vergrößerung des Wärmestromes. Der Verfasser hat bereits früher[2]) den Versuch gemacht, diesen Effekt zu deuten, und zwar auf Grund der Annahme, daß im elektrischen Feld eine Assoziation der Gasmoleküle eintritt und die Assoziationswärme den beobachteten Wärmeeffekt bedingt. Die Gesetzmäßigkeiten, denen der Effekt in seiner Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen folgt, ließen sich auf Grund dieser Hypothese deuten; auch die Größenordnung war abzuschätzen und — wenn auch mit gewissen Schwierigkeiten — mit der gemessenen in Einklang zu bringen.

1) H. Senftleben, Physik. Zeitschr. **31**, 961, 1930; **32**, 550, 1931; Zeitschr. f. Phys. **74**, 757, 1932.
2) H. Senftleben, Physik. Zeitschr. **33**, 826, 1932.

Inzwischen ist es nun gelungen, durch Verbesserung der Versuchsanordnung die Größe des Effektes weitgehend zu steigern, und zwar so weit, daß der Wärmestrom durch starke elektrische Felder bis fast auf das Doppelte seines Anfangswertes gesteigert werden kann. Ein solcher Einfluß kann nun keinesfalls von einer Doppelmolekülbildung herrühren, und es mußte daher nach einer anderen Deutung gesucht werden. Die oben erwähnten Gesetzmäßigkeiten, d. h. der Einfluß von Temperatur und Druck, weisen so deutlich auf eine Art Gasreaktion[1]) hin, daß der Verfasser an der Annahme festhalten möchte, daß Doppelmoleküle die entscheidende Rolle bei dem Wärmeeffekt spielen. Da eine Neubildung von solchen Doppelmolekülen nicht in dem Umfang denkbar ist, daß mit ihr die Größe des Effektes erklärt werden könnte, wurde versucht, die Zunahme des Wärmestromes auf das Vorhandensein von Doppelmolekülen zurückzuführen. Nernst hat gezeigt[2]), daß in Gasen, welche Doppelmoleküle enthalten, der Wärmeübergang größer ist, als der gewöhnlichen Wärmeleitung entspricht, und zwar dadurch, daß der normalen Wärmeleitung sich ein Transport von Dissoziationsenergie überlagert. Nun sind alle Gase mehr oder minder assoziiert; dementsprechend ist der beobachtete Einfluß des elektrischen Feldes bei den Gasen sehr klein, die kaum assoziiert sein können (Edelgase), während er bei Dipolgasen, deren Neigung zur Assoziation bekannt ist, sehr beträchtliche Werte annimmt. Es war also denkbar, die Deutung des Effektes auf dem Wege zu suchen, daß die mehr oder minder zahlreich vorhandenen Doppelmoleküle bei der Dissoziation dem heißen Draht Wärme entziehen und so eine Zunahme des Wärmestromes in der von Nernst gedeuteten Weise bewirken. Die Schwierigkeit war nur die, die starke Einwirkung des elektrischen Feldes zu erklären. Natürlich muß der zusätzliche, auf der Dissoziation der Doppelmoleküle beruhende, Wärmetransport auch ohne Feld vorhanden sein; eine kurze Überschlagsrechnung zeigt aber, daß er außerordentlich klein ist und sich meist der Beobachtung entziehen wird; denn ohne Feld erfolgt der Transport von Doppelmolekülen an den heißen Draht heran nur durch Diffusion. Eine Verstärkung des Effektes ist denkbar, wenn das elektrische Feld eine Steigerung dieses Transportes an den heißen Draht heran bewirkt. Das Nächstliegende ist, an eine Folge der Elektrostriktion zu denken, die infolge des in unmittelbarer Drahtnähe sehr starken elektrischen Feldes beträchtliche Werte erreichen kann. Die hierdurch hervorgerufene Drucksteigerung Δp ist: $\frac{\mathfrak{E}^2}{2} p \left(\frac{\partial \varkappa}{\partial p}\right)_T$. Hierbei ist $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke, p der Gasdruck, T die Temperatur und $\varkappa$ die elektrische Suszeptibilität.

Nun hat aber der Verfasser früher[1]) nachgewiesen, daß eine Gasströmung im Gefäß die unbedingte Voraussetzung für das Eintreten des Effektes ist. Mit einer solchen Strömung, die ja ihre Ursache im Auftrieb der erwärmten Gasmassen hat, ist aber stets eine Temperaturdifferenz unterhalb und oberhalb des Drahtes verbunden. Die Größe der Elektrostriktion muß also ebenfalls unterhalb und oberhalb des Drahtes verschieden sein. Für die Änderung von Δp mit T ergibt sich:

$$d(\Delta p) = -\frac{\mathfrak{E}^2}{2} \frac{\varkappa}{T} dT.$$

Durch Einsetzen der Werte für Suszeptibilität, Temperatur, Feldstärke usw. folgt, daß diese Druckdifferenz so stark ist, daß eine Strömung an den Stellen stärksten Feldes eintreten muß, die wesentlich größer ist als die durch den Auftrieb verursachte. Die zusätzliche Strömung ist aber infolge des starken Feldabfalls vom Draht nach außen hin nur auf die unmittelbare Nachbarschaft des Drahtes beschränkt und wird dort eine starke Durchmischung der infolge des Auftriebs langsam aufsteigenden Gasmengen bewirken. Eine solche Einwirkung ist aber gerade notwendig, um einen genügenden Transport von Doppelmolekülen an den heißen Draht heran zu erzielen. Es erscheint durchaus möglich, auf diesem Wege die Größenordnung des beobachteten Wärmeeffektes zu deuten. Die Abhängigkeit von Feldstärke, Druck und Temperatur bleibt die gleiche wie bei den früheren Überlegungen, die sich als mit den Versuchsergebnissen im Einklang stehend ergeben hatten[2]).

Die vorstehend gegebene Deutung für die Einwirkung elektrischer Felder auf den Wärmestrom in Gasen erscheint dem Verfasser als eine erfolgversprechende Arbeitshypothese. Selbstverständlich werden die Versuche weiter fortgesetzt, um eine endgültige Klärung zu erzielen.

1) Vgl. Physik. Zeitschr. **33**, 827, 1932.
2) W. Nernst, Ann. d. Phys. 1904; Boltzmann-Festschrift, S. 904.

1) Zeitschr. f. Phys. **74**, 757, 1932.
2) Physik. Zeitschr. **33**, 829, 1932.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität.

Hans Funk und Hans Steps (Jena), Mikrophotographie im Eigenlicht und Auflösungsvermögen von Röntgen-Leuchtschirmen.

Im Hinblick auf die Herstellung röntgenkinematographischer Aufnahmen, d. h. von Aufnahmen der auf einem Leuchtschirm entstehenden Schattenbilder, wurde eine eingehendere Untersuchung in Angriff genommen, die alle hierher gehörenden Fragen in ihrem Zusammenhang umfassen sollte. Zum Zwecke der Auswahl eines geeigneten photographischen Negativmaterials ist die Kenntnis der spektralen Intensitätsverteilung des Fluoreszenzlichtes nötig. Es wurde deshalb eine einfache Methode ausgearbeitet, um diese Verteilung zu messen; sie beruht auf subjektiver Spektralphotometrie unter Benutzung des Pulfrich-Photometers von Carl Zeiss. Mit dieser Anordnung wurden vier verschiedene Leuchtschirme des Handels untersucht (Heyden-Ossal, Heyden-Azura, Siemens-Helia Supra, Müller-Leuchtschirm[1]). Über die Ergebnisse dieser Messungen wird an anderer Stelle ausführlich berichtet[2]).

Von besonderem Interesse ist aber noch neben der Intensität und der photographischen Wirksamkeit des Fluoreszenzlichtes die Frage nach dem Auflösungsvermögen des Leuchtschirms. Das Auflösungsvermögen ist nicht durch die kristalline Struktur der nicht leuchtenden Schicht gegeben, sondern durch die „Leuchtstruktur", unter der, allgemein gesprochen, Größe und Verteilung der leuchtenden Flächenstücke in der Schicht verstanden sein soll. Kenntnisse über die Leuchtstruktur lassen sich nur durch Mikroskopie der leuchtenden Schicht unter alleiniger Verwendung des von ihr ausgesandten Fluoreszenzlichtes gewinnen. Erst diese Mikroskopie im Eigenlicht läßt erkennen, wie sich die Kristallite der Leuchtsubstanz hinsichtlich der Intensität ihrer Fluoreszenz verhalten.

Es wurden Mikrophotographien der von den Röntgenstrahlen zur Fluoreszenz angeregten Leuchtschirme mit Leitz Achromat 3 ohne Okular gemacht. Der Leuchtschirm befand sich in 7 cm Entfernung von der Antikathode der Röntgenröhre (Materialuntersuchungsröhre mit Kupfer-Antikathode, 40 kV, 10 mA). Unmittelbar vor dem Leuchtschirm waren drei Kupferdrähte verschiedenen Durchmessers (0,80, 0,50 und 0,12 mm) angebracht, deren auf dem Leuchtschirm entstehende Schattenbilder sich im Gesichtsfeld des Mikroskops befanden. Die Aufnahmen wurden auf Perutz-Silbereosinplatten gemacht.

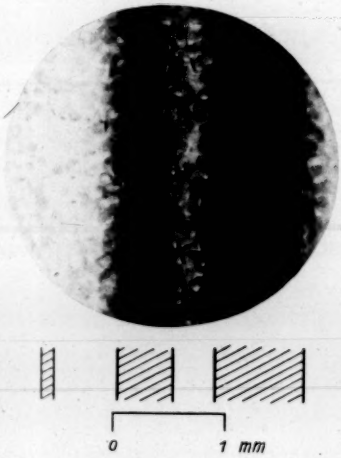


Fig. 1. Mikroaufnahme eines grün leuchtenden Schirms (Ossal-Schirm), 20 ×, Positiv. — Schattenbilder von 3 Kupferdrähten von 0,80, 0,50 und 0,12 mm Durchmesser.

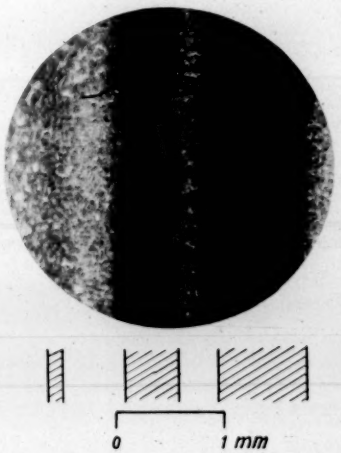


Fig. 2. Mikroaufnahme eines blau leuchtenden Schirms (Azura-Schirm), 20 ×, Positiv. — Schattenbilder von 3 Kupferdrähten von 0,80, 0,50 und 0,12 mm Durchmesser.

1) Für die bereitwillige Überlassung aller Materialien sind wir den Herstellerfirmen zu großem Dank verpflichtet.

2) H. Funk u. H. Steps, Messung der spektralen Intensitätsverteilung und des Nachleuchtens von Röntgenleuchtschirmen und Verstärkerfolien, Zeitschr. f. techn. Phys. (im Erscheinen).

Von den erhaltenen Aufnahmen seien die vorstehenden zwei wiedergegeben (Fig. 1 für den grün leuchtenden Ossal-Schirm, Fig. 2 für den blau leuchtenden Azura-Schirm). Die Belichtungszeiten für die beiden Aufnahmen waren 100 bzw. 75 Sekunden; die Originale entsprechen einer zehnfachen Linearvergrößerung, während die hier wiedergegebenen Positive zweifache Vergrößerungen der Originalnegative sind. Unterhalb der Aufnahmen sind die Durchmesser der schattengebenden Kupferdrähte maßstäblich angedeutet. Die Maxima der beiden Fluoreszenzspektren liegen bei 5260 bzw. 4800 ÅE, ihre Halbwertsbreite beträgt etwa 500 bzw. 900 ÅE; dadurch erübrigte sich die Einschaltung von Farbfiltern in den Strahlengang.

Bei Betrachtung der Schirme mit bloßem Auge erscheinen alle gleichmäßig leuchtend, ohne jede Struktur. Die Mikroaufnahmen dagegen ergeben eine ausgeprägte Struktur der leuchtenden Schicht. Man sieht 1. daß die Kristallite außerhalb des Schattens der Drähte verschieden stark leuchten, obgleich sie alle von der gleichen Röntgenstrahlenintensität getroffen werden, und 2. daß die Helligkeit eines Kristallits, unabhängig von seiner Größe, über seine ganze Oberfläche konstant ist. Ein Vergleich der beiden Aufnahmen ergibt weiterhin, daß die durchschnittliche Größe der einzelnen Kristallite für beide Schirme sehr verschieden ist, der blau leuchtende Azura-Schirm besitzt ein wesentlich feineres Korn. Über das Auflösungsvermögen beider Schirme ist zu sagen, daß der dünnste Draht (0,12 mm) durch den Azura-Schirm noch wiedergegeben wird, während der Ossal-Schirm kaum Andeutungen einer Wiedergabe zeigt. Außerdem wird durch die Grobkörnigkeit des Ossalschirms die Wiedergabe der gradlinigen Kontur der dickeren Drähte ungünstig beeinflußt.

Jena, Institut für angewandte Optik der Universität.

BESPRECHUNGEN.

Raymond Ricard, Recherches sur les spectres du Mercure suivi d'une table complète des longueurs d'onde. Lyon 1933. Bose und Rion.

Die bisherigen Arbeiten über das Spektrum des Quecksilbers sind kritisch gesichtet. Eine große Anzahl neuer Funkenlinien sind bestimmt und zum Teil an die Tabelle der Wellenlängennormalien des Eisens angeschlossen. Es wird eine Einordnung in insgesamt vier Termschemata versucht, die der Autor dem *Hg* I, *Hg* II, *Hg* III und *Hg* IV zuordnet. Der Arbeit ist eine übersichtliche Tabelle sämtlicher heute bekannter Linien des *Hg* angefügt.

E. H. L. Meyer.

Pohl-Schnippenkötter-Weyres, Physik für höhere Lehranstalten. Unterstufe. Schülerbuch. 2. Aufl. Gr.-8°. 180 S. Mit 389 Abb. 2. Aufl. Berlin und Bonn 1934. Ferd. Dümmlers Verlag. Geb. RM 3.50.

Die zweite Auflage ist ein unveränderter Abdruck der ersten. Daß sich das Buch für den Unterricht recht gut eignet, wurde schon bei Besprechung der ersten Auflage gesagt. Daran hat sich nichts geändert.

Wolf.

NACHRICHTEN.

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Göttingen Dr.-Ing. Klaus Clusius zum a. o. Professor für Physikalische Chemie an der Universität Würzburg, der Professor der Chemie an der Universität von Pennsylvania in Philadelphia Hiram S. Lukens zum Präsidenten der Electrochemical Society, Walter G. Whitman zum Leiter der Abteilung für chemisches Ingenieurwesen am Massachusetts Institute of Technology in Cambridge Mass. (an Stelle des verstorbenen Professor William P. Ryan), der Privatdozent an der Universität Berlin Dr. Paul Harteck zum ord. Professor für physikalische Chemie an der Universität Hamburg, der a.o. Professor an der Universität Heidelberg Dr. Reinhard Mecke zum ord. Professor für physikalische Chemie daselbst, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Marburg Dr. Helmut Hasse in gleicher Eigenschaft an der Universität Göttingen, der ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Erich Trefftz in gleicher Eigenschaft an der Universität Leipzig, der a.o. Professor an der Deutschen Universität Prag Dr. Karl Löwner zum ord. Professor der Mathematik daselbst, der Privatdozent an der Universität Heidelberg Dr. Hans Kautsky zum a.o. Professor der Chemie ebenda, der a.o. Professor für analytische Chemie an der Technischen Hochschule Danzig Dr. Robert Höltje zum ord. Professor für Chemie an der Bergakademie Freiberg i. Sa.

In den Ruhestand: Der a.o. Professor für Agrikulturchemie an der Universität Gießen Dr. Wilhelm Kleeberger, der ord. Professor der Elektrotechnik und Lichttechnik an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Joachim Teichmüller.

Gestorben: Der Präsident der Pontificia Accademia delle Scienze (Nuovo Lincei) und Rektor der Päpstlichen Universität der Gesellschaft Jesu Professor der Physik Padre Giuseppe Gianfranceschi S. J., der ord. Professor der Mathematik an der Universität Wien Dr. Hans Hahn.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.